

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 07 March 2001 (07.03.01)	
International application No. PCT/EP00/05519	Applicant's or agent's file reference Co 9810
International filing date (day/month/year) 15 June 2000 (15.06.00)	Priority date (day/month/year) 08 July 1999 (08.07.99)
Applicant EBERLE, Hans-Jürgen et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:18 January 2001 (18.01.01)☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer C. Cupello Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Januar 2001 (18.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/03832 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 37/02,**
C07C 51/25

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05519

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juni 2000 (15.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 31 902.2 8. Juli 1999 (08.07.1999) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMIS-**
CHE INDUSTRIE GMBH [DE/DE]; Zielstattstr. 20,
D-81379 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **EBERLE, Hans-Jür-**
gen [DE/DE]; Alfred-Kubin-Weg 44, D-81477 München
(DE). **HELMER, Olaf** [DE/DE]; Höglwörther Strasse
351, D-81379 München (DE). **STOCKSIEFEN,****Karl-Heinz** [DE/DE]; Schmittgasse 5, D-53844 Trois-
dorf/Bergheim (DE). **TRINKHAUS, Stefan** [DE/DE];
Guldeinstr. 40 a, D-80339 München (DE). **WECKER,**
Ulrich [DE/DE]; Hauptstr. 13 a, D-82547 Eurasburg
(DE). **ZEITLER, Norbert** [DE/DE]; Ganghoferstrasse
21, D-80339 München (DE).(74) Anwälte: **SCHUDERER, Michael** usw.; Wacker-Chemie
GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4,
D-81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CN, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: **METHOD OF PRODUCING MONOLITHIC OXIDATION CATALYSTS AND THEIR USE IN GAS PHASE OXIDA-**
TION OF CARBOHYDRATES(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MONOLITHISCHEN OXIDATIONSKATALYSATOREN UND**
DEREN VERWENDUNG BEI DER GASPHASENOXIDATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN(57) Abstract: The invention relates to a method of producing monolithic substrate catalysts and to their use in the gas phase oxidation of carbohydrates. Said catalysts are obtained by coating the catalyst substrate with a suspension that consists of a catalytically active compound and one or more surfactants of the general formula R_nY_mX . R represents the hydrophobic part of the surfactant, with n being 1, 2 or 3. Y represents the hydrophilic part of the surfactant, with m being 0, 1, 2 or 3 and X represents the hydrophilic head group of the surfactant.(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren für die Gasphasenoxidation durch Beschichtung des Katalysatorträgers mit einer Suspension die aus katalytisch aktiver Masse und einem oder mehreren Tensiden der allgemeinen Formel R_nY_mX besteht. R steht dabei für den hydrophoben Teil des Tensides mit n gleich 1, 2 oder 3; Y für den hydrophilen Teil des Tensides mit m gleich 0, 1, 2 oder 3 und X für die hydrophile Kopfgruppe des Tensides.

WO 01/03832 A1

**Verfahren zur Herstellung von monolithischen
Oxidationskatalysatoren und deren Verwendung bei der
Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen**

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
monolithischen Oxidationskatalysatoren und deren Verwendung
bei der Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen.

Trägerkatalysatoren für die Gasphasenoxidation von
10 Kohlenwasserstoffen zu den entsprechenden Oxidationsprodukten
wie beispielsweise Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden oder
Aldehyde, deren katalytische wirksame Oberflächenbeschichtung
im wesentlichen aus Titandioxid (TiO_2) und Divanadiumpentoxid
(V_2O_5) besteht, sind seit langem bekannt. Ein typisches
15 Anwendungsbeispiel für derartige Katalysatoren ist die
Herstellung von Phthalsäureanhydrid, bei der Gemische aus
o-Xylol und Luft oder Naphthalin und Luft oder o-Xylol,
Naphthalin und Luft in einem sogenannten Röhrenreaktor über
einen entsprechenden Katalysator geleitet werden. Die
20 Ableitung der bei dieser stark exothermen Reaktion
entstehenden Wärme (Kühlung, isotherme Reaktionsführung)
erfolgt üblicherweise über eine Salzschnmelze, mit der die
Reaktionsrohre umgeben sind.

25 Die Trägerkatalysatoren bestehen dabei aus einem inerten
Trägerkörper, beispielsweise in Ring- oder Kugelform, auf dem
die eigentlich katalytisch aktive Masse aufgebracht ist. Die
aktive Masse besteht überwiegend aus den Hauptkomponenten TiO_2
in Anatasform und V_2O_5 . Zur Verbesserung der Steuerung der
30 Aktivität und Verbesserung der Selektivität werden dabei
häufig noch aktivierende oder auch dämpfende Zusätze,
beispielsweise Oxide von Elementen der Nebengruppen des
Periodensystems oder Alkaliverbindungen, in geringen Mengen
als Dotierstoffe (Promotoren) zu der katalytisch aktiven Masse
35 gegeben.

Bei der Herstellung der Trägerkatalysatoren werden im
allgemeinen wäßrige Suspensionen oder wäßrige Lösungen von

TiO₂ und V₂O₅, vielfach unter Zusatz von Promotoren und gegebenenfalls Bindemittel zur Haftungsverbesserung der Aktivkomponenten auf dem Träger, auf die Trägerkörper aufgesprüht.

5

Als Trägerkörper werden regelmäßig geformte, mechanisch stabile Körper wie Kugeln, Ringe, Halbringe, Sättel etc., besonders bevorzugt Ringe oder Kugeln verwendet. Die Größe der Trägerkörper wird dabei vorwiegend von der Dimension des

10 Reaktors, vor allem vom Innendurchmesser der Reaktionsrohre bestimmt.

15

Als Trägermaterial finden beispielsweise Steatit, Duranit, Steingut, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Aluminate, Metalle, und Metallegierungen Verwendung.

20

Aus EP-A 744214 (US-A 5792719) ist eine Verfahrensweise zur Katalysatorherstellung bekannt, bei der TiO₂, V₂O₅, SiC und gegebenenfalls Dotierstoffe wie CsCO₃ und (NH₄)₂HPO₄ mehrere

20 Stunden in wäßriger Suspension gerührt werden, und die Suspension anschließend mit einem organischen Binder versetzt wird. Die Suspension wird auf das Trägermaterial aufgesprüht und der Trägerkatalysator getrocknet.

25

In der Technik ist es dabei üblich, daß die Reaktionsrohre jeweils mit verschiedenen Katalysatoren befüllt sind, die eine unterschiedliche Zusammensetzung ihrer katalytisch aktiven Masse haben. Dies kann beispielsweise in zwei übereinander

30 liegenden Schichten, einer Oberschicht und einer Unterschicht erfolgen. Mit dieser Maßnahme ist es möglich, das Katalysatorsystem im Reaktor in seiner Aktivität dem Reaktionsverlauf entsprechend anzupassen.

35

Während der Reaktion wird im oberen Teil des Reaktionsrohres der größte Anteil an Kohlenwasserstoff umgesetzt. Zwangsläufig treten damit dort auch die höchsten Temperaturen auf. Im unteren Teil des Rohres findet nur noch eine Art Nachreaktion statt. Dort werden restliches o-Xylol/Naphthalin und

Zwischenprodukte, beispielsweise o-Tolylaldehyd und Phthalid zu Phthalsäureanhydrid umgesetzt. Weiterhin werden aber auch Nebenprodukte wie beispielsweise Chinone weiteroxidiert.

5 Durch Alterungsprozesse verlieren alle Katalysatoren mit zunehmender Gebrauchszeit an Aktivität. Dies geschieht vorwiegend in der Hauptreaktionszone, da dort die höchste Temperaturbelastung stattfindet. Die Hauptreaktionszone wandert dabei im Laufe der Katalystorlebenszeit immer tiefer
10 in das Katalysatorbett. Dadurch wird die Länge des verbleibenden Katalysatorbetts zunehmend verkürzt und die Nachreaktion beeinträchtigt. Daraus ergibt sich, daß Zwischen- und Nebenprodukte nicht mehr vollständig umgesetzt werden können und die Produktqualität des erzeugten
15 Phthalsäureanhydrids verschlechtert sich damit zunehmend. Besonders kritisch wirkt sich dabei ein Alterungsprozeß bei hohen Feedbeladungen aus. Dem Rückgang der Umsetzung und damit der Verschlechterung der Produktqualität kann zwar durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, beispielsweise mittels der
20 Salzbadtemperatur entgegengewirkt werden, allerdings nur bis zu einer Temperatur von etwa 400°C. Diese Temperatursteigerung ist aber stets mit einem Ausbeuteverlust verbunden.

In DE-A 1793267 (GB-A 1274471) wird ein Verfahren zur
25 Herstellung von Phthalsäureanhydrid beschrieben, bei dem die oxidative Gesamtreaktion verfahrenstechnisch in zwei Teile unterteilt wird. Die Reaktion wird dabei so gesteuert, daß die Reaktionsbedingungen im zweiten Teil, der sogenannten Nachreaktion, deutlich aggressiver als im ersten Teil
30 ausfallen. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß die Nachreaktion ohne Kühlung, d.h. adiabatisch durchgeführt wird. Diese Nachreaktion kann dabei in einem separaten Reaktor mit anderen Rohrdimensionen oder gar in einem nachgeschalteten Schachtofen erfolgen.

35

DE-A 2005969 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, bei dem etwa 80 bis 99% des gesamten Feeds in der Hauptreaktion isotherm, d. h. gekühlt, umgesetzt

werden. Die Umsetzung des verbleibenden nicht umgesetzten Feeds erfolgt in einem nachgeschalteten adiabatischen Reaktor. Zusätzlich wird bei der beschriebenen Reaktionsführung das den isothermen Reaktor verlassende Gasgemisch noch weiter
5 abgekühlt, bevor es in den nachgeschalteten adiabatischen Reaktor eintritt. Durch diese Verfahrensvariante soll das gebildete Phthalsäureanhydrid ebenfalls weitgehend frei von Nebenprodukten und ohne Ausbeuteverlust hergestellt werden können. Auch hier wird ein Schachtofen als adiabatischer
10 Reaktor beansprucht.

AT-A 9201926 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid in einem Hauptreaktor mit einer nachgeschalteten adiabatischen Reaktionszone. Dabei wird aus-
15 drücklich darauf verwiesen, daß es aus wirtschaftlichen Gründen vorteilhaft ist, daß der adiabatische Reaktor direkt mit dem Hauptreaktor verbunden ist. Neben der Verwendung von Katalysatorgrundkörpern in Form von Ringen oder Kugeln wird auch die mögliche Verwendung eines Katalysators mit
20 monolithischer Struktur, beispielsweise in Form einer Wabe (honeycomb) hingewiesen. In der beschriebenen Reaktionsführung läßt sich durch diese Maßnahme die Ausbeute an Phthalsäureanhydrid um ca. 1 Gew.-% erhöhen. Die Bildung des Nebenproduktes Phthalid wird gleichzeitig deutlich reduziert. Die
25 Verwendung der angesprochenen monolithischen Katalysatorform ist dabei in keinem Beispiel beschrieben. Auch auf die Herstellung eines monolithischen Katalysators und deren Probleme wird nicht eingegangen.

30 Aufgrund der bei Wabenkatalysatoren auftretenden laminaren Strömungsverhältnisse haben diese auch bei sehr hohen Gasgeschwindigkeiten nur einen sehr geringen Druckverlust. Nachteilig ist allerdings, daß wegen der formbedingt fehlenden turbulenten Strömung der Wärme- und Massentransport in den
35 Wabenkanälen, und somit die Wärmeableitung, stark reduziert ist. Dieser Umstand macht eine Anwendung von Wabenkatalysatoren als Katalysatorträger für stark exotherme Prozesse in Verbindung mit einer Selektivoxidation nahezu

unmöglich. Wabenkatalysatoren haben sich daher technisch nur in der Abgasreinigung bzw. Abgasverbrennung durchgesetzt, wo die gesamten organischen Bestandteile in einer Totaloxidation zu CO_2 umgesetzt werden.

5

Die Beschichtung von monolithischem Trägermaterial mit einer katalytisch aktiven Masse aus den Hauptbestandteilen TiO_2 , V_2O_5 und gegebenenfalls Dotierstoffen nach allgemein bekannten Verfahren, beispielsweise einem Tauchverfahren, erweist sich als nicht praktikabel. Dies liegt darin begründet, daß Beschichtungssuspensionen auf der Basis von kommerziell verfügbarem TiO_2 bereits bei Feststoffkonzentrationen von 30 - 35 Gew.-% eine sehr hohe Viskosität besitzen, und somit das Beschichten der Kanäle eines monolithischen Trägermaterials ohne diese zu verstopfen nahezu unmöglich macht.

15

Um monolithische Katalysatorträger mit der notwendigen Menge an katalytisch aktiver Masse, beispielsweise 50 - 150 g aktive Masse pro Liter Katalysator zu beschichten, müßte der Beschichtungsprozeß mit einer derart niedrigkonzentrierten "aktive Masse"-Suspension durchgeführt werden, daß die notwendige Schichtdicke erst nach mehrmaligem Wiederholen des Beschichtungsprozesses ausreichend wäre. Dadurch erhöht sich aber gleichzeitig wiederum das Problem der Verstopfung der Kanäle im Katalysatorträger aufgrund der mehrmaligen Beschichtung. Darüber hinaus ist dies mit einem deutlich größeren Arbeitsaufwand und damit mit höheren Kosten verbunden und somit unwirtschaftlich.

20

25

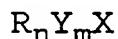
Es bestand daher die Aufgabe, ein einfaches und möglichst einstufiges Verfahren zur Herstellung monolithischer Katalysatoren auf Basis von TiO_2 /Metalloxiden bereitzustellen.

30

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Viskosität von hochkonzentrierten TiO_2 -Beschichtungssuspensionen mit einem hohem Feststoffgehalt durch den Zusatz von Tensiden um ein vielfaches verringert werden kann.

35

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von monolithischen Trägerkatalysatoren für die Gasphasenoxidation durch Beschichtung des Katalysatorträgers mittels einer Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus katalytisch aktiver Masse und einem oder mehreren Tensiden der allgemeinen Formel



besteht, wobei R für den (die) hydrophoben Teil(e) des Tensides mit n gleich 1, 2 oder 3; Y für den hydrophilen Teil des Tensides mit m gleich 0, 1, 2 oder 3 und X für die hydrophile Kopfgruppe des Tensides steht.

Die Verringerung der Viskosität von hochkonzentrierten TiO_2 -Beschichtungssuspensionen mit einem Feststoffgehalt größer 30 Gew.-% kann durch den Zusatz von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-% an Tensiden der allgemeinen Formel R_nY_mX um ein vielfaches verringert werden.

In dieser allgemeinen Formel steht R für einen oder mehrere hydrophobe Teile, beispielsweise Alkyl-, Aryl- und Alkylaryl-Gruppen eines Tensides, wobei n gleich 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 bis 2 beträgt. Y steht dabei für den hydrophilen Teil eines Tensides, wobei m gleich 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 bis 2 beträgt. X steht für die hydrophile Kopfgruppe des Tensides.

Bevorzugt sind Tenside mit Kopfgruppen X aus der Gruppe enthaltend Phosphate, Phosphonate, Sulfate, Sulfonate und Carboxylate, Dicarboxylate (Malonsäure-Derivate, Bernsteinsäure-, Adipinsäurederivate, Maleinsäurederivate, Phthalsäurederivate) bzw. Polycarboxylate, beispielsweise mit Tensidresten (R,Y) substituierte Polyacrylate, Polymethacrylate oder Polymaleinsäure-Derivate.

Bei diesen Kopfgruppen X kann ein Teil der Säurereste teilweise in der sogenannten H-Form als freie Säuregruppe, in

Form eines Ammoniumsalzes oder als Metallsalz vorliegen.
Besonders bevorzugt sind freie Säuregruppen, Ammoniumsalze und Erdalkalisalze.

5 Die Bindung der hydrophilen Gruppe Y kann direkt oder über einen Sauerstoff an das Zentralatom der Kopfgruppe X erfolgen. Bevorzugte Zentralatome sind Kohlenstoff, Phosphor oder Schwefel.

10 Vorzugsweise werden die hydrophoben Gruppen R über eine hydrophile Gruppe Y an die Kopfgruppe gebunden.

Bevorzugte Ausführungsform des hydrophoben Teils R sind Alkylreste mit längerkettigen Kohlenstoffbausteinen mit 5 bis
15 30 C-Atomen, vorzugsweise 10 bis 20 C-Atomen. Dabei kann es sich bei den Alkylresten um gesättigte oder ungesättigte oder auch verzweigte Kohlenstoffketten handeln. Die Alkylreste können direkt oder über Arylgruppen an den hydrophilen Teil Y oder die Kopfgruppe X, gebunden sein.

20 Der hydrophile Rest Y besteht im allgemeinen aus polymeren Alkoxyeinheiten, bevorzugt Propoxy-, Ethoxy- oder Methoxy-Einheiten, wobei der Polymerisierungsgrad zwischen 1 und 50 Monomereinheiten, bevorzugt zwischen 5 und 20 Monomereinheiten
25 liegen kann.

Die erfindungsgemäße Beschichtungssuspension kann beispielsweise Tenside mit der allgemeinen Formel R_nY_mX aus der Gruppe enthaltend Calciumalkylarylsulfonate,
30 Ammoniumalkylarylsulfonate, Dodecylbenzolsulfonat-Calciumsalz, Polyethoxydinonylphenyletherphosphat, Polyoxoethylenlauryletherphosphat, Polyethoxytridecyletherphosphat, Calciumdodecylbenzolsulfonat, Tridecylphosphatester, ethoxylierte phosphatierte Alkohole,
35 Alkylpolyoxyethylenetherphosphat, Ammoniumnonylphenylethersulfat beinhalten.

Die Tenside können dabei ohne weiteren Tensidzusatz oder mit anderen Tensiden, beispielsweise Alkylphenolethoxylat eingesetzt werden.

5 Durch den erfindungsgemäßen Zusatz der Tenside zu der Beschichtungssuspension lassen sich niedrigviskose Beschichtungssuspensionen mit hohen Feststoffgehalten an TiO_2 und/oder V_2O_5 herstellen und zum Beschichten von monolithischem Trägermaterial, beispielsweise Waben und Träger mit offenen
10 oder geschlossenen Kreuzkanalstrukturen verwenden. Die Beschichtungssuspensionen können darüberhinaus aber auch andere Zusatzstoffe, beispielsweise SiC enthalten. Die Feststoffgehalte an katalytisch aktiver Masse in derartigen Suspensionen können dabei auf Werte bis zu 50 Gew.-% und
15 darüber eingestellt werden. Mit derartigen hochkonzentrierten Suspensionen lassen sich monolithische und besonders wabenförmige Katalysatorträger ohne Probleme mit einem Auftrag von 50 bis 150 g aktive Masse pro Liter Wabenkatalysator in einem Beschichtungsschritt realisieren.

20 Suspensionen mit einem Feststoffgehalt an TiO_2 von größer > 35 Gew.-% weisen aufgrund der hohen Viskosität ein stark reduziertes Fließverhalten auf und können dadurch nicht mehr durch enge Kanäle fließen. Auch der Übergang zu größeren
25 Teilchengrößen bringt keinen Erfolg. Durch den Zusatz von einem oder mehreren der beanspruchten Tenside wird das Fließverhalten dabei deutlich verbessert.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können
30 einheitliche TiO_2 -Sorten oder auch Gemische aus verschiedenen TiO_2 -Sorten verwendet werden, die jeweils wiederum mit Metalloxiden dotiert bzw. beschichtet sein können. Vorzugsweise enthält die aktive Masse als zusätzliche Komponente V_2O_5 .

35 Die Beschichtung von Waben mit Beschichtungssuspensionen ohne Zusatz von Tensiden kann nur mit Suspensionen mit einem relativ geringen Feststoffgehalt von etwa 30 Gew.-% problemlos durchgeführt werden. Die dabei erzielbaren Auftragsmengen an

aktiver Masse liegen jedoch nur bei etwa 20 g/l Katalysator. Wird der Feststoffgehalt dabei nur geringfügig erhöht, nimmt die Viskosität der Suspension so stark zu, daß die Suspension nicht mehr aus den Wabenkanälen herausfließen kann und es
5 damit zum Verstopfen der Kanäle kommt.

Durch die Verwendung der anspruchsgemäßen Tenside kann die Beschichtung der Waben ohne Probleme selbst mit Suspensionen mit mehr als 50 Gew.-% an aktiver Masse erfolgen.

10 Auftragsmengen von über 100 g Feststoff/l Wabenkatalysator lassen sich bei Verwendung der beanspruchten Tenside ohne Probleme in einem Beschichtungsvorgang realisieren.

Als Trägermaterialien zur erfindungsgemäßen Beschichtung eignen
15 sich beispielsweise Materialien wie Cordierit, Silicate, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Aluminate oder Mischungen aus diesen Stoffen und Metalle bzw.

Metalllegierungen. Die Trägerkörper können auch geschlossene oder offene Kreuzkanalstrukturen aufweisen. Mit der
20 erfindungsgemäßen Suspensionen können Waben mit einer hohen bis sehr hohen Zelldichte ohne die Gefahr der Verstopfung der Kanäle beschichtet werden.

Bevorzugt sind dabei Waben mit einer Zelldichte, d.h. einer Anzahl der Kanäle von 100 bis 400 csi (cells per square inch),
25 besonders bevorzugt 100 bis 200 csi.

Für die Selektivoxidation von o-Xylol/Luftmischungen mit geringen o-Xylolgehalten zu PSA sind monolithische Katalysatoren sehr gut geeignet. Die monolithischen Katalysatoren
30 neigen dabei in keinem Fall zum Durchgehen der Reaktion. Überraschenderweise sind die monolithischen Katalysatoren dem konventionellen Ringkatalysator (bei gleicher Zusammensetzung der aktiven Masse) überlegen.

35 Besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren, die einen Gehalt an aktiver Masse von 40 bis 200 g pro Liter Katalysator besitzen. Bei vergleichbarer

Temperatur erzielen diese höhere Umsätze, bessere PSA-Selektivitäten und geringere Mengen an Nebenprodukten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Wabenkatalysatoren eignen sich bevorzugt als Katalysatoren für eine Nachreaktion eines PSA-Prozessgases enthaltend ein oder mehrere der Edukte o-Xylol und Naphthalin und/oder Zwischenprodukte wie Tolyaldehyd, Phthalid, Naphthochinon etc. Vorteilhaft wird dabei bei niedrigeren Gaseintrittstemperaturen, bezogen auf die Temperatur des Hauptreaktors, gearbeitet. Dabei läßt sich ein Großteil der Unteroxidationsprodukte aus dem Reaktionsgas entfernen bzw. weiter zu PSA umsetzen. Dies erfolgt überraschenderweise auch bei relativ hohen Raumgeschwindigkeiten von 20.000 - 30.000 h⁻¹. Selbst bei relativ hohen Gehalten an Unteroxidationsprodukten in Verbindung mit einer hohen Konzentration an PSA zeigt sich bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kein "Durchgehen" (Runaway) der Reaktion.

Die erfindungsgemäß hergestellten monolithischen Katalysatoren eignen sich besonders zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid in einem adiabatischen Reaktor (Nachreaktor) in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor (Hauptreaktor, beispielsweise gefüllt mit Schüttkatalysator).

Vorzugsweise kann der adiabatische Reaktor dabei auch mit einer vorgeschalteten Gaskühlung betrieben werden. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die vorgeschaltete Gaskühlung und die adiabatische Reaktion in einem gemeinsamen Apparat durchgeführt.

In der Technik üblich ist, daß vor der Produktisolierung das Reaktionsgas in einem Gaskühler abgekühlt wird. Die vorgeschaltete Gaskühlung, die adiabatische Reaktion im monolithischen Katalysatorbett und eine weitere Abkühlung kann dabei innerhalb oder außerhalb des Reaktors, bzw. eines gemeinsamen Apparats erfolgen.

Anhand der folgenden Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden.

Die folgenden Beispiele zeigen den Einfluß von Tensiden aus der Gruppe der Phosphorsäureester auf die Viskosität von Trägeroxidsuspensionen. Das Fließverhalten der hergestellten Suspensionen wurde in Anlehnung an DIN 53211 mit einem Auslaufbecher bestimmt. Geprüft wurden zwei Sorten von TiO_2 , die sich nur in der Teilchengröße voneinander unterschieden. Der mittlere Teilchendurchmesser betrug 0,1 bzw. 0,4 μm . Dieses Meßverfahren wurde gewählt, da damit ein "Herauslaufen" einer Suspension aus den Wabenkanälen entsprechend simuliert werden konnte. Als Auslaufdüse diente eine Düse mit 2 mm Durchmesser entsprechend einer Anströmfläche von 3,14 mm^2 . Zum Vergleich dazu besitzt eine 200 csi-Wabe einen Kanalquerschnitt von 2,3 mm^2 und eine 100 csi-Wabe einen Kanalquerschnitt von 4,66 mm^2 . War die Suspension in ihrer Viskosität zu hoch, d.h. die Suspension konnte unter diesen Bedingungen nicht durch die Düse laufen, so wurde der Versuch mit einer Düsenöffnung von 4 mm Durchmesser wiederholt. War auch bei den geänderten Bedingungen kein Auslaufen der Suspension meßbar, wurde der Versuch als "nicht meßbar" gewertet.

Vergleichsbeispiel 1 (30 Gew.-%ige Suspension ohne Tensid):

Aus einer Mischung von 30 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 μm und 70 g Wasser wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 1,4 ml/sec.

Vergleichsbeispiel 2 (33 Gew.-%ige Suspension ohne Tensid):

Aus einer Mischung von 33 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 μm und 67 g Wasser wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm konnte kein Auslauf beobachtet werden. Bei einem Düsendurchmesser von 4 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 6,2 ml/sec.

Vergleichsbeispiel 3 (22 Gew.-%ige Suspension ohne Tensid):

Aus einer Mischung von 22 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,4 \mu\text{m}$ und 78 g Wasser wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit $1,7 \text{ ml/sec}$.

Vergleichsbeispiel 4 (25 Gew.-%ige Suspension ohne Tensid):

Aus einer Mischung von 25 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,4 \mu\text{m}$ und 75 g Wasser wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm konnte kein Auslauf beobachtet werden. Bei einem Düsendurchmesser von 4 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit $8,3 \text{ ml/sec}$.

Beispiel 5 (45 Gew.-%ige Suspension):

Aus einer Mischung von 45 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,1 \mu\text{m}$, 55 g Wasser und 3,5 g Alkyl(C_8 - C_{10})polyoxyethylenetherphosphat wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit $0,9 \text{ ml/sec}$.

Beispiel 6 (45 Gew.-%ige Suspension):

Aus einer Mischung von 45 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,4 \mu\text{m}$, 55 g Wasser und 3,0 g Alkyl(C_8 - C_{10})polyoxyethylenetherphosphat wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit $2,0 \text{ ml/sec}$.

Beispiel 7 (45 Gew.-%ige Suspension):

Aus einer Mischung von 45 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,4 \mu\text{m}$, 55 g Wasser und 5,0 g

Polyethoxydinonylphenyletherphosphat wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 1,2 ml/sec.

Beispiel 8 (45 Gew.-%ige Suspension):

Aus einer Mischung von 45 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 μm , 55 g Wasser und 2,0 g eines Gemisches aus Alkylphenoethoxylat/Alkylarylsulfonat-Calcium wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 1,3 ml/sec.

Beispiel 9 (45 Gew.-%ige Suspension):

Aus einer Mischung von 45 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 μm , 55 g Wasser und 5,0 g Dodecylbenzolsulfonat-Calciumsalz wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 0,5 ml/sec.

Beispiel 10 (45 Gew.-%ige Suspension):

Aus einer Mischung von 45 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 μm , 55 g Wasser und 2,5 g Ammoniumnonylphenylethersulfat wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 1,8 ml/sec.

Vergleichsbeispiel 11:

Aus einer Mischung von 38 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 μm , 9,5 g V_2O_5 , und 46,8 g Wasser wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher

gemessen. Die Auslaufgeschwindigkeit konnte weder mit einer 2 mm noch 4 mm Düsenöffnung gemessen werden, da in beiden Fällen die Suspension in ihrer Viskosität zu hoch war.

5 **Beispiel 12:**

Aus einer Mischung von 38 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 μm , 9,5 g V_2O_5 , 46,8 g Wasser und 3 g Alkyl (C_8 - C_{10})polyoxyethylenetherphosphat wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das
10 Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 1,3 ml/sec.

Die folgenden Beispiele 13 bis 17 zeigen die Herstellung der
15 Katalysatoren durch Beschichtungsversuche auf entsprechende monolithische Trägerkörper.

Vergleichsbeispiel 13 (ohne Zugabe von Tensid):

354 g TiO_2 (BET ca. $30\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchen-
20 durchmesser von 0,1 μm , 118 g TiO_2 (BET $< 10\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 μm , 120 g V_2O_5 und 8,24 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ wurden in 1400 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erreichen. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Suspension
25 betrug 29,6 Gew.-%. Danach wurden 60 g an organischem Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinylaurat, in Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion zugegeben. In diese Beschichtungssuspension wurde eine monolithische keramische Trägerwabe aus Cordierit mit einer Zelldichte von 200 cpsi und
30 den Abmessungen 7,5 cm * 7,5cm * 15 cm getaucht und nach etwa 1 Minute Verweilzeit aus dem Tauchbad entnommen. Die sich in den Kanälen befindlichen Reste der Suspension wurden mit einem Luftgebläse (bei maximal 130 °C) ausgeblasen. Die vollständige Trocknung des beschichteten Wabenkörpers erfolgte 12 h in
35 einen Trockenschrank bei 130 °C. Die Auftragsmenge an aktiver Masse betrug 20 g/l Katalysator. Der Wabenkörper war gerade noch beschichtbar.

Vergleichsbeispiel 14 (ohne Zugabe von Tensid):

Zur Herstellung eines Katalysators mit höherer Auftragsmenge an aktiver Masse wurden 354 g TiO_2 (BET ca. $30\text{m}^2/\text{g}$) mit einem
5 mittleren Teilchendurchmesser von $0,1\text{ }\mu\text{m}$, 118 g TiO_2 (BET $< 10\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,4\text{ }\mu\text{m}$, 120 g V_2O_5 und 8,24 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in 1220 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erreichen. Der Feststoffgehalt der erhaltenen
10 Suspension betrug 32,7 Gew.-%. Danach wurden 60 g an organischem Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinyl Laurat, in Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion zugegeben. Mit dieser Beschichtungssuspension wurde analog zu Beispiel 15 eine monolithische keramische Trägerwabe aus
15 Cordierit mit einer Zelldichte von 200 cpsi und den Abmessungen $7,5\text{ cm} \times 7,5\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ beschichtet. Die Suspension war bei diesem Beispiel bereits so hochviskos, daß die Kanäle auch nicht unter Zuhilfenahme des Gebläses vollständig von überschüssiger Suspension befreit werden
20 konnten. Ca. 10 % der Kanäle blieben verstopft. Die beschichtete Wabe war als Katalysator nicht brauchbar.

Vergleichsbeispiel 15 (Beschichtung von Ringen):

Zur Herstellung des ringförmigen Vergleichskatalysators wurden
25 73,7 g TiO_2 (BET ca. $30\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,1\text{ }\mu\text{m}$, 24,6 g TiO_2 (BET $< 10\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,4\text{ }\mu\text{m}$, 25 g V_2O_5 und 1,7 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in 400 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erreichen.
30 Danach wurden 6,2 g an organischem Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinyl Laurat, in Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion zugegeben. Mit dieser Beschichtungssuspension wurden 1225 g Steatitringe ($7 \times 7 \times 4\text{ mm}$) unter Verdampfung des Wasser auf das Trägermaterial vollständig
35 aufgebracht. Die Schichtdicke an aktiver Masse betrug etwa $60\text{ }\mu\text{m}$.

Beispiel 16 (erfindungsgemäßer Katalysator 1):

602 g TiO_2 (BET ca. $30\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchen-
durchmesser von $0,1\text{ }\mu\text{m}$, 200 g TiO_2 (BET $< 10\text{m}^2/\text{g}$) mit einem
mittleren Teilchendurchmesser von $0,4\text{ }\mu\text{m}$, 204 g V_2O_5 und 70 g
Alkyl($\text{C}_8\text{-C}_{10}$)polyoxyethylenetherphosphat wurden in 980 ml
entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um
eine homogene Verteilung zu erreichen. Der Feststoffgehalt der
erhaltenen Suspension betrug 51 Gew.-%. Danach wurden 60 g an
organischem Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und
Vinyl Laurat, in Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion
zugegeben. Mit dieser Beschichtungssuspension wurde analog zu
Beispiel 15 eine monolithische keramische Trägerwabe aus
Cordierit mit einer Zelldichte von 200 cpsi und den
Abmessungen $7,5\text{ cm} \times 7,5\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ beschichtet. Durch die
viskositätserniedrigende Wirkung des Tensides lief die nicht
an der Wand haftende Suspension problemlos und vollständig aus
den Kanälen ab. Aufgrund des hohen Feststoffgehaltes der
verwendeten Suspension konnte in einem einmaligen
Beschichtungsvorgang eine aktive Masse von 115 g/l Katalysator
aufgebracht werden. Es wurde kein Kanal der Wabe mit aktiver
Masse verstopft. Die Schichtdicke an aktiver Masse betrug etwa
 $60\text{ }\mu\text{m}$.

Beispiel 17 (erfindungsgemäßer Katalysator 2):

602 g TiO_2 (BET ca. $30\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchen-
durchmesser von $0,1\text{ }\mu\text{m}$, 220 g V_2O_5 und 120 g Dodecylbenzol-
sulfonat-Calciumsalz wurden in 885 ml entionisiertem Wasser
suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene
Verteilung zu erreichen. Der Feststoffgehalt der erhaltenen
Suspension betrug 50 Gew.-%. Danach wurden 60 g an organischem
Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinyl Laurat, in
Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion zugegeben. Mit
dieser Beschichtungssuspension wurde analog zu Beispiel 15
eine monolithische keramische Trägerwabe aus Cordierit mit
einer Zelldichte von 200 cpsi und den Abmessungen $7,5\text{ cm} \times 7,5\text{ cm} \times 15\text{ cm}$
beschichtet. Durch die viskositätserniedrigende
Wirkung des Tensides lief die nicht an der Wand haftende

Suspension problemlos und vollständig aus den Kanälen ab. Aufgrund des hohen Feststoffgehaltes der verwendeten Suspension konnte in einem einmaligen Beschichtungsvorgang eine aktive Masse von 108 g/l Katalysator aufgebracht werden. Es wurde kein Kanal der Wabe mit aktiver Masse verstopft.

Beispiel 18 (erfindungsgemäßer Katalysator 3):

Zur Herstellung eines Katalysator auf Basis eines TiO_2 mit einem größerem mittlerem Teilchendurchmesser wurden 785 g TiO_2 (BET ca. $30\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,4\text{ }\mu\text{m}$, 196 g V_2O_5 und 46 g Alkyl($\text{C}_8\text{-C}_{10}$)polyoxyethylen-etherphosphat in 910 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erreichen. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Suspension betrug 52 Gew.-%. Danach wurden 60 g an organischem Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinyl Laurat, in Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion zugegeben. Mit dieser Beschichtungssuspension wurde analog zu Beispiel 15 eine monolithische keramische Trägerwabe aus Cordierit mit einer Zelldichte von 200 cpsi und den Abmessungen $7,5\text{ cm} \times 7,5\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ beschichtet. Durch die viskositätserniedrigende Wirkung des Tensides lief die nicht an der Wand haftende Suspension problemlos und vollständig aus den Kanälen ab. Aufgrund des hohen Feststoffgehaltes der verwendeten Suspension konnte in einem einmaligen Beschichtungsvorgang eine aktive Masse von 97 g/l Katalysator aufgebracht werden. Es wurde kein Kanal der Wabe mit aktiver Masse verstopft.

Beispiel 19 (Oxidation von o-Xylol/Luftgemischen mit niedriger o-Xylol-Konzentration):

Zur Überprüfung der katalytischen Eigenschaft wurden die Katalysatoren am Beispiel der o-Xylooxidation auf ihre Eignung hin getestet und mit einem konventionellen Katalysator, hergestellt nach dem Stand der Technik (ringförmige Katalysatoren), verglichen. Die verwendete Testapparatur bestand aus einem adiabatisch geführten d. h. ungekühlten, isolierten Reaktor. Der Reaktor war dabei so gestaltet, daß er mit Katalysatorringen, wie auch mit einem erfindungsgemäßen

Wabenkatalysator beladen werden konnte. Dem Reaktor vorgeschaltet war ein Luftvorwärmer, mit dem das o-Xylol/-Luftgemisch auf 300 - 360 °C aufgeheizt werden konnte. Die Katalysatoranströmfläche betrug 19,6 cm², die Katalysatorfüllhöhe 10,2 cm. Die Versuche wurden bei einer Raumgeschwindigkeit von 20.000 h⁻¹ durchgeführt. Die Konzentration an o-Xylol im Gasgemisch betrug am Reaktoreingang zwischen 500 und 600 mg/Nm³. Die Messung der o-Xylol-Konzentration erfolgte mit Hilfe der Gaschromatographie sowie eines "on-line" geschalteten FID-Detektors. Das den Reaktor verlassende Reaktionsgas wurde in Aceton aufgefangen und die Bestandteile mittels Gaschromatographie quantitativ bestimmt. Der Gehalt an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Reaktorausgangsgas wurde über Infrarotmessung direkt erfaßt.

Mit der oben beschriebenen Apparatur wurden die Katalysatoren aus dem Vergleichsbeispiel 13 und aus Beispiel 16, sowie ein ringförmiger Katalysator (Beispiel 15) als weiteren Vergleich getestet. Die Zusammensetzung der aktiven Massen aller drei Katalysatoren war dabei konstant.

Die Testergebnisse sind in folgender Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab. 1: Katalysatortests mit niedrig konzentrierten o-Xylol/Luftgemischen

5

	Vergleichs-katalysator auf Ringen (Beispiel 15)	Wabenkatalysator mit 20 g aktiver Masse/l Katalysator (Beispiel 13)	Erfindungsgemäßer Wabenkatalysator, mit 112 g aktiver Masse/l Katalysator (Beispiel 16)
Temperatur Gaseintritt	340°C	340°C	340°C
o-Xylol Umsatz / mol-%	56	82	95
PSA-selektivität / mol-%	41	62	67
o-Tolylaldehyd / mg/Nm ³	22	42	12
Phthalid / mg/Nm ³	20	36	14

Beispiel 20 (Eignung der erfindungsgemäß hergestellten

10 **monolithischen Katalysatoren am Beispiel der Nachreaktion von PSA-Prozeßgas aus der o-Xyloloxidation in einem Postreaktor):**

Die verwendete Testapparatur (Postreaktor) bestand aus einem adiabatischen geführten (gut isolierten) Reaktionsrohr, in dem der erfindungsgemäße monolithische Katalysator aus Beispiel 18
 15 eingebaut war. Der Postreaktor war einem üblichen PSA-Pilotreaktor (Hauptreaktor) nachgeschaltet. Die Gasleitung zwischen Hauptreaktor und Postreaktor konnte thermostatisiert werden, so daß variable Gaseintrittstemperaturen in dem Postreaktor möglich waren. Vor Eintritt und am Austritt des

- Postreaktors waren Gasprobenahmestellen installiert. Des weiteren konnte das Reaktionsgas wahlweise nach Austritt aus dem Hauptreaktor oder nach dem Austritt aus dem Postreaktor in einem Kondensator (Desublimator) abgekühlt und das gebildete
- 5 PSA abgeschieden bzw. isoliert werden. Der PSA-Hauptreaktor war 3,3 m lang und hatte einen Rohrdurchmesser von 25 mm. Der Reaktor wurde mit einem umgewälzten Salzbad (eutektische Schmelze, aus Kaliumnitrat und Natriumnitrit) temperiert. Die eingespeiste Luftmenge betrug stets 4 Nm³/h. Der PSA-
- 10 Hauptreaktor war mit einem handelsüblichen PSA-Katalysator bestückt, die Katalysatorfüllhöhe betrug 2,8 m. Die Salzbadtemperaturen wurden dabei so gewählt, daß in dem den Reaktor verlassenden Gasgemisch noch vergleichsweise hohe Gehalte an nicht umgesetzten o-Xylol und Unteroxidations-
- 15 produkten wie Phthalid und Toluylaldehyd vorhanden waren. Die Beladung an o-Xylol vor Reaktor betrug während der Versuche konstant 70 g/Nm³ Gas. Das Luft/o-Xylol-Gemisch wurde vor Eintritt in den Hauptreaktor auf 180 °C vorgewärmt.
- 20 Das den Hauptreaktor verlassende Reaktionsgas wurde mittels Thermostatisierung auf die gewünschte Temperatur gebracht und durch den mit monolithischen Katalysator beladenen Postreaktor geleitet. Die Menge an monolithischem Katalysator war dabei so gewählt, daß eine Raumgeschwindigkeit von 20.000 h⁻¹
- 25 resultierte.
- Das den Postreaktor verlassende Reaktionsgas wurde anschließend durch einen Desublimator geleitet, um die Reaktionsprodukte PSA, Phthalid etc. abzuscheiden.
- 30 Um die Effizienz des Postreaktors bezüglich dem Abbau bzw. Weiteroxidation der Nebenprodukte beurteilen zu können, wurde ein Teil des PSA-Reaktionsgases vor als auch nach dem Postreaktor mittels Gaswäsche in Aceton mit anschließender gaschromatographischer Bestimmung auf o-Xylol, Phthalid und
- 35 Toluylaldehyd untersucht. Die Gehalte an CO und CO₂ im Reaktionsgas vor und nach dem Postreaktor erfolgten IR-spektroskopisch. Die Bestimmung der PSA-Ausbeute wurde, wie

bereits erwähnt, mittels Abscheidung in einem Desublimator bestimmt sowie über eine Massenbilanzierung berechnet.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle 2 dargestellt.

Tab. 2: Ergebnisse der Oxidationsversuche mit PSA-Reaktionsgas

	Gehalte* vor/ohne Postreaktor	Gehalte* in Gew.-% nach Postreaktor mit Katalysator aus Bsp. 18 bei verschiedenen Gaseintrittstemperaturen			
		360° C	340° C	320° C	300° C
Phthalid	0,48 Gew.-%	0,005	0,014	0,041	0,101
o-Xylol	0,25 Gew.-%	0	0,004	0,022	0,081
p-Benzochinon	0,04 Gew.-%	0,012	0,015	0,019	0,022
o-Tolylaldehyd	0,21 Gew.-%	0	0,004	0,011	0,026
PSA-Ausbeute	111,0 Gew.-%	111,3	111,5	111,8	112,2

* Bezogen auf Gesamtsumme an organischen Bestandteilen im Reaktionsgas.

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen monolithischen Katalysatoren in einem nachgeschalteten adiabatischen Reaktor (Postreaktor) im PSA-Prozeß ein Großteil der Unteroxidationsprodukte aus dem Reaktionsgas entfernt und weiter zu PSA oxidiert werden können. Überraschenderweise erfolgt dies auch bei relativ hohen Raumgeschwindigkeiten. Vorteilhaft wird dabei bezüglich der Ausbeute bei niedrigen Gaseintrittstemperaturen gearbeitet. Das Optimum der Reaktionsführung ergibt sich aus der Abwägung von Gehalt an Ausbeute zu Nebenprodukten.

Beispiel 21: (Eignung der erfindungsgemäß hergestellten monolithischen Katalysatoren am Beispiel der Nachreaktion von PSA-Prozeßgas aus der Naphthalinoxidation in einem Postreaktor):

Der Versuch wurde analog Beispiel 20 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß der Hauptreaktor mit einem handelsüblichen für die Naphthalinoxidation geeigneten PSA-Katalysator bestückt war und mit einem Naphthalin/Luft-Gemisch beschickt wurde. Im Postreaktor wurde der erfindungsgemäße monolithische Katalysator aus Beispiel 18 eingebaut. Die Salzbadtemperatur im Hauptreaktor wurde auch in diesem Beispiel so gewählt, daß in dem den Reaktor verlassenden Gasgemisch noch vergleichsweise hohe Gehalte an nicht umgesetzten Naphthalin und das Nebenprodukt Naphthochinon vorhanden waren. Die Beladung des Hauptreaktors an Naphthalin betrug während des Versuchs konstant 70 g/Nm³ bei 4 Nm³ Gas/h.

Die Ergebnisse des Versuches sind in der folgenden Tabelle 3 dargestellt.

Tab. 3: Ergebnisse der Oxidationsversuche mit PSA-Reaktionsgas aus der Naphthalinoxidation.

	Gehalte* vor/ohne Postreaktor	Gehalte* nach Postreaktor mit Katalysator aus Bsp. 18 bei einer Gaseintrittstemperatur von 350 °C
Naphthalin	0,12 Gew.-%	0,02 Gew.-%
Naphthochinon	0,54 Gew.-%	0,06 Gew.-%
PSA-Ausbeute	99,7 Gew.-%	100,3 Gew.-%

* Bezogen auf Gesamtsumme an organischen Bestandteilen im Reaktionsgas.

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen monolithischen Katalysatoren in einem nachgeschalteten adiabatischen Reaktor (Postreaktor) im PSA-Prozeß mit Naphthalin als Feed ein Großteil des restlichen
5 Naphthalins und des Nebenproduktes Naphthochinon aus dem Reaktionsgas entfernt und weiter zu PSA oxidiert werden können.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von monolithischen
5 Trägerkatalysatoren für die Gasphasenoxidation durch
Beschichtung des Katalysatorträgers mittels einer
Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus
katalytisch aktiver Masse und einem oder mehreren Tensiden
der allgemeinen Formel



besteht, wobei R für den (die) hydrophoben Teil(e) des
Tensides mit n gleich 1, 2 oder 3; Y für den hydrophilen
Teil des Tensides mit m gleich 0, 1, 2 oder 3 und X für die
15 hydrophile Kopfgruppe des Tensides steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
Gehalt an Tensid zwischen 1 und 10 Gew.-% liegt.

- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß
die Tenside als Kopfgruppe X funktionelle Gruppen aus der
Gruppe umfassend Carboxylate, Polycarboxylate, Phosphate,
Phosphonate, Sulfate und Sulfonate enthalten.

- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die
funktionellen Gruppen der Kopfgruppe X ganz oder teilweise
als freie Säuregruppe, Ammoniumsalze oder Erdalkalisalze
vorliegen.

- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
die Bindung der hydrophilen Gruppe Y direkt oder über einen
Sauerstoff an das Zentralatom der Kopfgruppe X erfolgt.

- 35 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
die hydrophoben Gruppen R der verwendeten Tenside über eine
hydrophile Gruppe Y an die Kopfgruppe gebunden sind.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Tenside als hydrophoben Teil R gesättigte, ungesättigte oder verzweigte Alkylreste mit Kohlenstoffbausteinen zwischen 5 und 30 C-Atomen besitzen, die direkt oder über Arylgruppen an den hydrophilen Teil Y oder die Kopfgruppe X, gebunden sind.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Tenside hydrophile Reste Y aus polymeren Alkoxyeinheiten besitzen, wobei der Polymerisierungsgrad zwischen 1 und 50 Monomereinheiten liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe enthaltend Calciumalkylarylsulfonate, Alkylphenolethoxylat, Ammoniumalkylarylsulfonate, Dodecylbenzolsulfonat-Calciumsalz, Polyethoxydinonylphenyletherphosphat, Polyoxoethylenlauryletherphosphat, Polyethoxytridecyletherphosphat, Calciumdodecylbenzolsulfonat, Tridecylphosphatester, ethoxylierte phosphatierte Alkohole, Alkylpolyoxyethylenetherphosphat, Ammoniumnonylphenylethersulfat verwendet werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Masse aus einer oder mehreren TiO_2 -Sorten hergestellt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Masse als zusätzliche Komponente V_2O_5 enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Masse Promotoren enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorträger ein oder mehrere Materialien aus

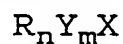
der Gruppe umfassend Cordierit, Silicate, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Aluminate, Metalle oder Metallegierungen verwendet werden.

- 5 14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorträgerkörper Waben oder Träger mit offenen und/oder geschlossenen Kreuzkanalstrukturen verwendet werden.
- 10 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorträgerkörper Waben mit einer Zelldichte, d.h. einer Anzahl der Kanäle von 100 bis 400 csi (cells per square inch) verwendet werden.
- 15 16. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 15 in einem adiabatischen Reaktor in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol.
- 20 17. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 15 in einem adiabatischen Reaktor in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin.
- 25 18. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 15 in einem adiabatischen Reaktor in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol/Naphthalingemischen
- 30 19. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren nach Anspruch 16 bis 18 in einem adiabatischen Reaktor mit einer vorgeschalteten Gaskühlung in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor.
- 35

20. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren nach
Anspruch 16 bis 19 in einem adiabatischen Reaktor mit einer
vorgeschaleteten Gaskühlung, wobei Gaskühlung und Reaktion in
einem gemeinsamen Apparat durchgeführt werden, in
5 Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor.

21. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren nach
Anspruch 16 bis 20 in einem adiabatischen Reaktor mit einer
vorgeschaleteten und einer nachgeschalteten Gaskühlung, wobei
10 Gaskühlung und Reaktion in einem gemeinsamen Apparat
durchgeführt werden, in Kombination mit einem isotherm
geführten Reaktor.

22. Katalysator erhältlich durch Beschichtung des
15 Katalysatorträgers mittels einer Suspension, dadurch
gekennzeichnet, daß diese aus katalytisch aktiver Masse und
einem oder mehreren Tensiden der allgemeinen Formel



20 besteht, wobei R für den (die) hydrophoben Teil(e) des
Tensides mit n gleich 1, 2 oder 3; Y für den hydrophilen
Teil des Tensides mit m gleich 0, 1, 2 oder 3 und X für die
hydrophile Kopfgruppe des Tensides steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 00/05519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J37/02 C07C51/25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 965 384 A (BASF AG) 22 December 1999 (1999-12-22) claims 1,4 page 5, line 1 - line 10 ---	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198702 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1987-012100 XP002151362 & JP 61 271034 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD), 1 December 1986 (1986-12-01) abstract ---	1,4
A	EP 0 605 142 A (DOW CORNING) 6 July 1994 (1994-07-06) ---	
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2000

Date of mailing of the international search report

08/11/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

1st Application No

/EP 00/05519

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 198719 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H06, AN 1987-132018 XP002151363 & JP 62 071540 A (TOYO KOGYO CO), 2 April 1987 (1987-04-02) abstract ----- </p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05519

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0965384 A	22-12-1999	DE 19827385 A JP 2000042423 A	23-12-1999 15-02-2000
JP 61271034 A	01-12-1986	JP 1792956 C JP 5002372 B	14-10-1993 12-01-1993
EP 0605142 A	06-07-1994	JP 6205992 A US 5418204 A	26-07-1994 23-05-1995
JP 62071540 A	02-04-1987	JP 1869563 C JP 5082256 B	06-09-1994 18-11-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05519

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J37/02 C07C51/25

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 0 965 384 A (BASF AG) 22. Dezember 1999 (1999-12-22) Ansprüche 1,4 Seite 5, Zeile 1 - Zeile 10 ---	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198702 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1987-012100 XP002151362 & JP 61 271034 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD), 1. Dezember 1986 (1986-12-01) Zusammenfassung ---	1,4
A	EP 0 605 142 A (DOW CORNING) 6. Juli 1994 (1994-07-06) ---	
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198719 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H06, AN 1987-132018 XP002151363 & JP 62 071540 A (TOYO KOGYO CO), 2. April 1987 (1987-04-02) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung...

elben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

P 00/05519

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0965384	A	22-12-1999	DE	19827385 A	23-12-1999
			JP	2000042423 A	15-02-2000
JP 61271034	A	01-12-1986	JP	1792956 C	14-10-1993
			JP	5002372 B	12-01-1993
EP 0605142	A	06-07-1994	JP	6205992 A	26-07-1994
			US	5418204 A	23-05-1995
JP 62071540	A	02-04-1987	JP	1869563 C	06-09-1994
			JP	5082256 B	18-11-1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J37/02 C07C51/25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 965 384 A (BASF AG) 22 December 1999 (1999-12-22) claims 1,4 page 5, line 1 - line 10	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198702 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1987-012100 XP002151362 & JP 61 271034 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD), 1 December 1986 (1986-12-01) abstract	1,4
A	EP 0 605 142 A (DOW CORNING) 6 July 1994 (1994-07-06)	
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2000

Date of mailing of the international search report

08/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

1st Application No

PCT/EP 00/05519

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 198719 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H06, AN 1987-132018 XP002151363 & JP 62 071540 A (TOYO KOGYO CO), 2 April 1987 (1987-04-02) abstract </p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05519

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0965384	A	22-12-1999	DE 19827385 A JP 2000042423 A	23-12-1999 15-02-2000
JP 61271034	A	01-12-1986	JP 1792956 C JP 5002372 B	14-10-1993 12-01-1993
EP 0605142	A	06-07-1994	JP 6205992 A US 5418204 A	26-07-1994 23-05-1995
JP 62071540	A	02-04-1987	JP 1869563 C JP 5082256 B	06-09-1994 18-11-1993



Verfahren zur Herstellung von monolithischen
Oxidationskatalysatoren und deren Verwendung bei der
Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
monolithischen Oxidationskatalysatoren und deren Verwendung
bei der Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen.

Trägerkatalysatoren für die Gasphasenoxidation von
10 Kohlenwasserstoffen zu den entsprechenden Oxidationsprodukten
wie beispielsweise Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden oder
Aldehyde, deren katalytische wirksame Oberflächenbeschichtung
im wesentlichen aus Titandioxid (TiO_2) und Divanadiumpentoxid
(V_2O_5) besteht, sind seit langem bekannt. Ein typisches
15 Anwendungsbeispiel für derartige Katalysatoren ist die
Herstellung von Phthalsäureanhydrid, bei der Gemische aus
o-Xylol und Luft oder Naphthalin und Luft oder o-Xylol,
Naphthalin und Luft in einem sogenannten Röhrenreaktor über
einen entsprechenden Katalysator geleitet werden. Die
20 Ableitung der bei dieser stark exothermen Reaktion
entstehenden Wärme (Kühlung, isotherme Reaktionsführung)
erfolgt üblicherweise über eine Salzschnmelze, mit der die
Reaktionsrohre umgeben sind.

- 25 Die Trägerkatalysatoren bestehen dabei aus einem inerten
Trägerkörper, beispielsweise in Ring- oder Kugelform, auf dem
die eigentlich katalytisch aktive Masse aufgebracht ist. Die
aktive Masse besteht überwiegend aus den Hauptkomponenten TiO_2
in Anatasform und V_2O_5 . Zur Verbesserung der Steuerung der
30 Aktivität und Verbesserung der Selektivität werden dabei
häufig noch aktivierende oder auch dämpfende Zusätze,
beispielsweise Oxide von Elementen der Nebengruppen des
Periodensystems oder Alkaliverbindungen, in geringen Mengen
als Dotierstoffe (Promotoren) zu der katalytisch aktiven Masse
35 gegeben.

Bei der Herstellung der Trägerkatalysatoren werden im
allgemeinen wäßrige Suspensionen oder wäßrige Lösungen von

TiO₂ und V₂O₅, vielfach unter Zusatz von Promotoren und gegebenenfalls Bindemittel zur Haftungsverbesserung der Aktivkomponenten auf dem Träger, auf die Trägerkörper aufgesprüht.

5

Als Trägerkörper werden regelmäßig geformte, mechanisch stabile Körper wie Kugeln, Ringe, Halbringe, Sättel etc., besonders bevorzugt Ringe oder Kugeln verwendet. Die Größe der Trägerkörper wird dabei vorwiegend von der Dimension des Reaktors, vor allem vom Innendurchmesser der Reaktionsrohre bestimmt.

10

Als Trägermaterial finden beispielsweise Steatit, Duranit, Steingut, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Aluminate, Metalle, und Metallegierungen Verwendung.

15

Aus EP-A 744214 (US-A 5792719) ist eine Verfahrensweise zur Katalysatorherstellung bekannt, bei der TiO₂, V₂O₅, SiC und gegebenenfalls Dotierstoffe wie CsCO₃ und (NH₄)₂HPO₄ mehrere Stunden in wäßriger Suspension gerührt werden, und die Suspension anschließend mit einem organischen Binder versetzt wird. Die Suspension wird auf das Trägermaterial aufgesprüht und der Trägerkatalysator getrocknet.

20

In der Technik ist es dabei üblich, daß die Reaktionsrohre jeweils mit verschiedenen Katalysatoren befüllt sind, die eine unterschiedliche Zusammensetzung ihrer katalytisch aktiven Masse haben. Dies kann beispielsweise in zwei übereinander liegenden Schichten, einer Oberschicht und einer Unterschicht erfolgen. Mit dieser Maßnahme ist es möglich, das Katalysatorsystem im Reaktor in seiner Aktivität dem Reaktionsverlauf entsprechend anzupassen.

25

30

Während der Reaktion wird im oberen Teil des Reaktionsrohres der größte Anteil an Kohlenwasserstoff umgesetzt. Zwangsläufig treten damit dort auch die höchsten Temperaturen auf. Im unteren Teil des Rohres findet nur noch eine Art Nachreaktion statt. Dort werden restliches o-Xylol/Naphthalin und

35

Zwischenprodukte, beispielsweise o-Tolylaldehyd und Phthalid zu Phthalsäureanhydrid umgesetzt. Weiterhin werden aber auch Nebenprodukte wie beispielsweise Chinone weiteroxidiert.

5 Durch Alterungsprozesse verlieren alle Katalysatoren mit zunehmender Gebrauchszeit an Aktivität. Dies geschieht vorwiegend in der Hauptreaktionszone, da dort die höchste Temperaturbelastung stattfindet. Die Hauptreaktionszone wandert dabei im Laufe der Katalystorlebenszeit immer tiefer
10 in das Katalysatorbett. Dadurch wird die Länge des verbleibenden Katalysatorbetts zunehmend verkürzt und die Nachreaktion beeinträchtigt. Daraus ergibt sich, daß Zwischen- und Nebenprodukte nicht mehr vollständig umgesetzt werden können und die Produktqualität des erzeugten
15 Phthalsäureanhydrids verschlechtert sich damit zunehmend. Besonders kritisch wirkt sich dabei ein Alterungsprozeß bei hohen Feedbeladungen aus. Dem Rückgang der Umsetzung und damit der Verschlechterung der Produktqualität kann zwar durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, beispielsweise mittels der
20 Salzbadtemperatur entgegengewirkt werden, allerdings nur bis zu einer Temperatur von etwa 400°C. Diese Temperatursteigerung ist aber stets mit einem Ausbeuteverlust verbunden.

25 In DE-A 1793267 (GB-A 1274471) wird ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid beschrieben, bei dem die oxidative Gesamtreaktion verfahrenstechnisch in zwei Teile unterteilt wird. Die Reaktion wird dabei so gesteuert, daß die Reaktionsbedingungen im zweiten Teil, der sogenannten Nachreaktion, deutlich aggressiver als im ersten Teil
30 ausfallen. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß die Nachreaktion ohne Kühlung, d.h. adiabatisch durchgeführt wird. Diese Nachreaktion kann dabei in einem separaten Reaktor mit anderen Rohrdimensionen oder gar in einem nachgeschalteten Schachtofen erfolgen.

35

DE-A 2005969 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, bei dem etwa 80 bis 99% des gesamten Feeds in der Hauptreaktion isotherm, d. h. gekühlt, umgesetzt

werden. Die Umsetzung des verbleibenden nicht umgesetzten Feeds erfolgt in einem nachgeschalteten adiabatischen Reaktor. Zusätzlich wird bei der beschriebenen Reaktionsführung das den isothermen Reaktor verlassende Gasgemisch noch weiter
5 abgekühlt, bevor es in den nachgeschalteten adiabatischen Reaktor eintritt. Durch diese Verfahrensvariante soll das gebildete Phthalsäureanhydrid ebenfalls weitgehend frei von Nebenprodukten und ohne Ausbeuteverlust hergestellt werden können. Auch hier wird ein Schachtofen als adiabatischer
10 Reaktor beansprucht.

AT-A 9201926 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid in einem Hauptreaktor mit einer nachgeschalteten adiabatischen Reaktionszone. Dabei wird aus-
15 drücklich darauf verwiesen, daß es aus wirtschaftlichen Gründen vorteilhaft ist, daß der adiabatische Reaktor direkt mit dem Hauptreaktor verbunden ist. Neben der Verwendung von Katalysatorgrundkörpern in Form von Ringen oder Kugeln wird auch die mögliche Verwendung eines Katalysators mit
20 monolithischer Struktur, beispielsweise in Form einer Wabe (honeycomb) hingewiesen. In der beschriebenen Reaktionsführung läßt sich durch diese Maßnahme die Ausbeute an Phthalsäureanhydrid um ca. 1 Gew.-% erhöhen. Die Bildung des Nebenproduktes Phthalid wird gleichzeitig deutlich reduziert. Die
25 Verwendung der angesprochenen monolithischen Katalysatorform ist dabei in keinem Beispiel beschrieben. Auch auf die Herstellung eines monolithischen Katalysators und deren Probleme wird nicht eingegangen.

30 Aufgrund der bei Wabenkatalysatoren auftretenden laminaren Strömungsverhältnisse haben diese auch bei sehr hohen Gasgeschwindigkeiten nur einen sehr geringen Druckverlust. Nachteilig ist allerdings, daß wegen der formbedingt fehlenden turbulenten Strömung der Wärme- und Massentransport in den
35 Wabenkanälen, und somit die Wärmeableitung, stark reduziert ist. Dieser Umstand macht eine Anwendung von Wabenkatalysatoren als Katalysatorträger für stark exotherme Prozesse in Verbindung mit einer Selektivoxidation nahezu

unmöglich. Wabenkatalysatoren haben sich daher technisch nur in der Abgasreinigung bzw. Abgasverbrennung durchgesetzt, wo die gesamten organischen Bestandteile in einer Totaloxidation zu CO_2 umgesetzt werden.

5

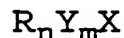
Die Beschichtung von monolithischem Trägermaterial mit einer katalytisch aktiven Masse aus den Hauptbestandteilen TiO_2 , V_2O_5 und gegebenenfalls Dotierstoffen nach allgemein bekannten Verfahren, beispielsweise einem Tauchverfahren, erweist sich als nicht praktikabel. Dies liegt darin begründet, daß Beschichtungssuspensionen auf der Basis von kommerziell verfügbarem TiO_2 bereits bei Feststoffkonzentrationen von 30 - 35 Gew.-% eine sehr hohe Viskosität besitzen, und somit das Beschichten der Kanäle eines monolithischen Trägermaterials ohne diese zu verstopfen nahezu unmöglich macht.

Um monolithische Katalysatorträger mit der notwendigen Menge an katalytisch aktiver Masse, beispielsweise 50 - 150 g aktive Masse pro Liter Katalysator zu beschichten, müßte der Beschichtungsprozeß mit einer derart niedrigkonzentrierten "aktive Masse"-Suspension durchgeführt werden, daß die notwendige Schichtdicke erst nach mehrmaligem Wiederholen des Beschichtungsprozesses ausreichend wäre. Dadurch erhöht sich aber gleichzeitig wiederum das Problem der Verstopfung der Kanäle im Katalysatorträger aufgrund der mehrmaligen Beschichtung. Darüber hinaus ist dies mit einem deutlich größeren Arbeitsaufwand und damit mit höheren Kosten verbunden und somit unwirtschaftlich.

Es bestand daher die Aufgabe, ein einfaches und möglichst einstufiges Verfahren zur Herstellung monolithischer Katalysatoren auf Basis von TiO_2 /Metalloxiden bereitzustellen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Viskosität von hochkonzentrierten TiO_2 -Beschichtungssuspensionen mit einem hohem Feststoffgehalt durch den Zusatz von Tensiden um ein vielfaches verringert werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von monolithischen Trägerkatalysatoren für die Gasphasenoxidation durch Beschichtung des Katalysatorträgers mittels einer Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus katalytisch aktiver Masse und einem oder mehreren Tensiden der allgemeinen Formel



besteht, wobei R für den (die) hydrophoben Teil(e) des Tensides mit n gleich 1, 2 oder 3; Y für den hydrophilen Teil des Tensides mit m gleich 0, 1, 2 oder 3 und X für die hydrophile Kopfgruppe des Tensides steht.

Die Verringerung der Viskosität von hochkonzentrierten TiO_2 -Beschichtungssuspensionen mit einem Feststoffgehalt größer 30 Gew.-% kann durch den Zusatz von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-% an Tensiden der allgemeinen Formel $R_n Y_m X$ um ein vielfaches verringert werden.

In dieser allgemeinen Formel steht R für einen oder mehrere hydrophobe Teile, beispielsweise Alkyl-, Aryl- und Alkylaryl-Gruppen eines Tensides, wobei n gleich 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 bis 2 beträgt. Y steht dabei für den hydrophilen Teil eines Tensides, wobei m gleich 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 bis 2 beträgt. X steht für die hydrophile Kopfgruppe des Tensides.

Bevorzugt sind Tenside mit Kopfgruppen X aus der Gruppe enthaltend Phosphate, Phosphonate, Sulfate, Sulfonate und Carboxylate, Dicarboxylate (Malonsäure-Derivate, Bernsteinsäure-, Adipinsäurederivate, Maleinsäurederivate, Phthalsäurederivate) bzw. Polycarboxylate, beispielsweise mit Tensidresten (R,Y) substituierte Polyacrylate, Polymethacrylate oder Polymaleinsäure-Derivate.

Bei diesen Kopfgruppen X kann ein Teil der Säurereste teilweise in der sogenannten H-Form als freie Säuregruppe, in

Form eines Ammoniumsalzes oder als Metallsalz vorliegen. Besonders bevorzugt sind freie Säuregruppen, Ammoniumsalze und Erdalkalisalze.

5 Die Bindung der hydrophilen Gruppe Y kann direkt oder über einen Sauerstoff an das Zentralatom der Kopfgruppe X erfolgen. Bevorzugte Zentralatome sind Kohlenstoff, Phosphor oder Schwefel.

10 Vorzugsweise werden die hydrophoben Gruppen R über eine hydrophile Gruppe Y an die Kopfgruppe gebunden.

Bevorzugte Ausführungsform des hydrophoben Teils R sind Alkylreste mit längerkettigen Kohlenstoffbausteinen mit 5 bis
15 30 C-Atomen, vorzugsweise 10 bis 20 C-Atomen. Dabei kann es sich bei den Alkylresten um gesättigte oder ungesättigte oder auch verzweigte Kohlenstoffketten handeln. Die Alkylreste können direkt oder über Arylgruppen an den hydrophilen Teil Y oder die Kopfgruppe X, gebunden sein.

20 Der hydrophile Rest Y besteht im allgemeinen aus polymeren Alkoxyeinheiten, bevorzugt Propoxy-, Ethoxy- oder Methoxy-Einheiten, wobei der Polymerisierungsgrad zwischen 1 und 50 Monomereinheiten, bevorzugt zwischen 5 und 20 Monomereinheiten
25 liegen kann.

Die erfindungsgemäße Beschichtungssuspension kann beispielsweise Tenside mit der allgemeinen Formel R_nY_mX aus der Gruppe enthaltend Calciumalkylarylsulfonate,
30 Ammoniumalkylarylsulfonate, Dodecylbenzolsulfonat-Calciumsalz, Polyethoxydinonylphenyletherphosphat, Polyoxoethylenlauryletherphosphat, Polyethoxytridecyletherphosphat, Calciumdodecylbenzolsulfonat, Tridecylphosphatester, ethoxylierte phosphatierte Alkohole,
35 Alkylpolyoxyethylenetherphosphat, Ammoniumnonylphenylethersulfat beinhalten.

Die Tenside können dabei ohne weiteren Tensidzusatz oder mit anderen Tensiden, beispielsweise Alkylphenolethoxylat eingesetzt werden.

5 Durch den erfindungsgemäßen Zusatz der Tenside zu der Beschichtungssuspension lassen sich niedrigviskose Beschichtungssuspensionen mit hohen Feststoffgehalten an TiO_2 und/oder V_2O_5 herstellen und zum Beschichten von monolithischem Trägermaterial, beispielsweise Waben und Träger mit offenen
10 oder geschlossenen Kreuzkanalstrukturen verwenden. Die Beschichtungssuspensionen können darüberhinaus aber auch andere Zusatzstoffe, beispielsweise SiC enthalten. Die Feststoffgehalte an katalytisch aktiver Masse in derartigen Suspensionen können dabei auf Werte bis zu 50 Gew.-% und
15 darüber eingestellt werden. Mit derartigen hochkonzentrierten Suspensionen lassen sich monolithische und besonders wabenförmige Katalysatorträger ohne Probleme mit einem Auftrag von 50 bis 150 g aktive Masse pro Liter Wabenkatalysator in einem Beschichtungsschritt realisieren.

20 Suspensionen mit einem Feststoffgehalt an TiO_2 von größer > 35 Gew.-% weisen aufgrund der hohen Viskosität ein stark reduziertes Fließverhalten auf und können dadurch nicht mehr durch enge Kanäle fließen. Auch der Übergang zu größeren
25 Teilchengrößen bringt keinen Erfolg. Durch den Zusatz von einem oder mehreren der beanspruchten Tenside wird das Fließverhalten dabei deutlich verbessert.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können
30 einheitliche TiO_2 -Sorten oder auch Gemische aus verschiedenen TiO_2 -Sorten verwendet werden, die jeweils wiederum mit Metalloxiden dotiert bzw. beschichtet sein können. Vorzugsweise enthält die aktive Masse als zusätzliche Komponente V_2O_5 .

35 Die Beschichtung von Waben mit Beschichtungssuspensionen ohne Zusatz von Tensiden kann nur mit Suspensionen mit einem relativ geringen Feststoffgehalt von etwa 30 Gew.-% problemlos durchgeführt werden. Die dabei erzielbaren Auftragsmengen an

aktiver Masse liegen jedoch nur bei etwa 20 g/l Katalysator. Wird der Feststoffgehalt dabei nur geringfügig erhöht, nimmt die Viskosität der Suspension so stark zu, daß die Suspension nicht mehr aus den Wabenkanälen herausfließen kann und es damit zum Verstopfen der Kanäle kommt.

Durch die Verwendung der anspruchsgemäßen Tenside kann die Beschichtung der Waben ohne Probleme selbst mit Suspensionen mit mehr als 50 Gew.-% an aktiver Masse erfolgen.

Auftragsmengen von über 100 g Feststoff/l Wabenkatalysator lassen sich bei Verwendung der beanspruchten Tenside ohne Probleme in einem Beschichtungsvorgang realisieren.

Als Trägermaterialien zur erfindungsgemäßen Beschichtung eignen sich beispielsweise Materialien wie Cordierit, Silicate, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Aluminate oder Mischungen aus diesen Stoffen und Metalle bzw.

Metallegierungen. Die Trägerkörper können auch geschlossene oder offene Kreuzkanalstrukturen aufweisen. Mit der erfindungsgemäßen Suspensionen können Waben mit einer hohen bis sehr hohen Zelldichte ohne die Gefahr der Verstopfung der Kanäle beschichtet werden.

Bevorzugt sind dabei Waben mit einer Zelldichte, d.h. einer Anzahl der Kanäle von 100 bis 400 csi (cells per square inch), besonders bevorzugt 100 bis 200 csi.

Für die Selektivoxidation von o-Xylol/Luftmischungen mit geringen o-Xylolgehalten zu PSA sind monolithische Katalysatoren sehr gut geeignet. Die monolithischen Katalysatoren neigen dabei in keinem Fall zum Durchgehen der Reaktion. Überraschenderweise sind die monolithischen Katalysatoren dem konventionellen Ringkatalysator (bei gleicher Zusammensetzung der aktiven Masse) überlegen.

Besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren, die einen Gehalt an aktiver Masse von 40 bis 200 g pro Liter Katalysator besitzen. Bei vergleichbarer

Temperatur erzielen diese höhere Umsätze, bessere PSA-Selektivitäten und geringere Mengen an Nebenprodukten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Wabenkatalysatoren eignen sich bevorzugt als Katalysatoren für eine Nachreaktion eines PSA-Prozessgases enthaltend ein oder mehrere der Edukte o-Xylol und Naphthalin und/oder Zwischenprodukte wie Tolyaldehyd, Phthalid, Naphthochinon etc. Vorteilhaft wird dabei bei niedrigeren Gaseintrittstemperaturen, bezogen auf die Temperatur des Hauptreaktors, gearbeitet. Dabei läßt sich ein Großteil der Unteroxidationsprodukte aus dem Reaktionsgas entfernen bzw. weiter zu PSA umsetzen. Dies erfolgt überraschenderweise auch bei relativ hohen Raumgeschwindigkeiten von 20.000 - 30.000 h⁻¹. Selbst bei relativ hohen Gehalten an Unteroxidationsprodukten in Verbindung mit einer hohen Konzentration an PSA zeigt sich bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kein "Durchgehen" (Runaway) der Reaktion.

Die erfindungsgemäß hergestellten monolithischen Katalysatoren eignen sich besonders zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid in einem adiabatischen Reaktor (Nachreaktor) in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor (Hauptreaktor, beispielsweise gefüllt mit Schüttkatalysator).

Vorzugsweise kann der adiabatische Reaktor dabei auch mit einer vorgeschalteten Gaskühlung betrieben werden. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die vorgeschaltete Gaskühlung und die adiabatische Reaktion in einem gemeinsamen Apparat durchgeführt.

In der Technik üblich ist, daß vor der Produktisolierung das Reaktionsgas in einem Gaskühler abgekühlt wird. Die vorgeschaltete Gaskühlung, die adiabatische Reaktion im monolithischen Katalysatorbett und eine weitere Abkühlung kann dabei innerhalb oder außerhalb des Reaktors, bzw. eines gemeinsamen Apparats erfolgen.

Anhand der folgenden Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden.

Die folgenden Beispiele zeigen den Einfluß von Tensiden aus der Gruppe der Phosphorsäureester auf die Viskosität von Trägeroxidsuspensionen. Das Fließverhalten der hergestellten Suspensionen wurde in Anlehnung an DIN 53211 mit einem Auslaufbecher bestimmt. Geprüft wurden zwei Sorten von TiO_2 , die sich nur in der Teilchengröße voneinander unterschieden. Der mittlere Teilchendurchmesser betrug 0,1 bzw. 0,4 μm . Dieses Meßverfahren wurde gewählt, da damit ein "Herauslaufen" einer Suspension aus den Wabenkanälen entsprechend simuliert werden konnte. Als Auslaufdüse diente eine Düse mit 2 mm Durchmesser entsprechend einer Anströmfläche von 3,14 mm^2 . Zum Vergleich dazu besitzt eine 200 csi-Wabe einen Kanalquerschnitt von 2,3 mm^2 und eine 100 csi-Wabe einen Kanalquerschnitt von 4,66 mm^2 . War die Suspension in ihrer Viskosität zu hoch, d.h. die Suspension konnte unter diesen Bedingungen nicht durch die Düse laufen, so wurde der Versuch mit einer Düsenöffnung von 4 mm Durchmesser wiederholt. War auch bei den geänderten Bedingungen kein Auslaufen der Suspension meßbar, wurde der Versuch als "nicht meßbar" gewertet.

Vergleichsbeispiel 1 (30 Gew.-%ige Suspension ohne Tensid):

Aus einer Mischung von 30 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 μm und 70 g Wasser wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 1,4 ml/sec.

Vergleichsbeispiel 2 (33 Gew.-%ige Suspension ohne Tensid):

Aus einer Mischung von 33 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 μm und 67 g Wasser wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm konnte kein Auslauf beobachtet werden. Bei einem Düsendurchmesser von 4 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 6,2 ml/sec.

Vergleichsbeispiel 3 (22 Gew.-%ige Suspension ohne Tensid):

Aus einer Mischung von 22 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,4 \mu\text{m}$ und 78 g Wasser wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit $1,7 \text{ ml/sec}$.

Vergleichsbeispiel 4 (25 Gew.-%ige Suspension ohne Tensid):

Aus einer Mischung von 25 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,4 \mu\text{m}$ und 75 g Wasser wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm konnte kein Auslauf beobachtet werden. Bei einem Düsendurchmesser von 4 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit $8,3 \text{ ml/sec}$.

Beispiel 5 (45 Gew.-%ige Suspension):

Aus einer Mischung von 45 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,1 \mu\text{m}$, 55 g Wasser und 3,5 g Alkyl ($\text{C}_8\text{-C}_{10}$)polyoxyethylenetherphosphat wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit $0,9 \text{ ml/sec}$.

Beispiel 6 (45 Gew.-%ige Suspension):

Aus einer Mischung von 45 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,4 \mu\text{m}$, 55 g Wasser und 3,0 g Alkyl ($\text{C}_8\text{-C}_{10}$)polyoxyethylenetherphosphat wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit $2,0 \text{ ml/sec}$.

Beispiel 7 (45 Gew.-%ige Suspension):

Aus einer Mischung von 45 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,4 \mu\text{m}$, 55 g Wasser und 5,0 g

Polyethoxydinonylphenyletherphosphat wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 1,2 ml/sec.

Beispiel 8 (45 Gew.-%ige Suspension):

Aus einer Mischung von 45 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 μm , 55 g Wasser und 2,0 g eines Gemisches aus Alkylphenolethoxylat/Alkylarylsulfonat-Calcium wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 1,3 ml/sec.

Beispiel 9 (45 Gew.-%ige Suspension):

Aus einer Mischung von 45 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 μm , 55 g Wasser und 5,0 g Dodecylbenzolsulfonat-Calciumsalz wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 0,5 ml/sec.

Beispiel 10 (45 Gew.-%ige Suspension):

Aus einer Mischung von 45 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 μm , 55 g Wasser und 2,5 g Ammoniumnonylphenylethersulfat wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 1,8 ml/sec.

Vergleichsbeispiel 11:

Aus einer Mischung von 38 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 μm , 9,5 g V_2O_5 , und 46,8 g Wasser wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher

gemessen. Die Auslaufgeschwindigkeit konnte weder mit einer 2 mm noch 4 mm Düsenöffnung gemessen werden, da in beiden Fällen die Suspension in ihrer Viskosität zu hoch war.

5 **Beispiel 12:**

Aus einer Mischung von 38 g TiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 μm , 9,5 g V_2O_5 , 46,8 g Wasser und 3 g Alkyl (C_8 - C_{10})polyoxyethylenetherphosphat wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das
10 Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 1,3 ml/sec.

Die folgenden Beispiele 13 bis 17 zeigen die Herstellung der
15 Katalysatoren durch Beschichtungsversuche auf entsprechende monolithische Trägerkörper.

Vergleichsbeispiel 13 (ohne Zugabe von Tensid):

354 g TiO_2 (BET ca. $30\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchen-
20 durchmesser von 0,1 μm , 118 g TiO_2 (BET $< 10\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 μm , 120 g V_2O_5 und 8,24 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ wurden in 1400 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erreichen. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Suspension
25 betrug 29,6 Gew.-%. Danach wurden 60 g an organischem Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinylaurat, in Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion zugegeben. In diese Beschichtungssuspension wurde eine monolithische keramische Trägerwabe aus Cordierit mit einer Zelldichte von 200 cpsi und
30 den Abmessungen 7,5 cm * 7,5cm * 15 cm getaucht und nach etwa 1 Minute Verweilzeit aus dem Tauchbad entnommen. Die sich in den Kanälen befindlichen Reste der Suspension wurden mit einem Luftgebläse (bei maximal 130 °C) ausgeblasen. Die vollständige Trocknung des beschichteten Wabenkörpers erfolgte 12 h in
35 einen Trockenschrank bei 130 °C. Die Auftragsmenge an aktiver Masse betrug 20 g/l Katalysator. Der Wabenkörper war gerade noch beschichtbar.

Vergleichsbeispiel 14 (ohne Zugabe von Tensid):

Zur Herstellung eines Katalysators mit höherer Auftragsmenge an aktiver Masse wurden 354 g TiO_2 (BET ca. $30\text{m}^2/\text{g}$) mit einem
5 mittleren Teilchendurchmesser von $0,1\ \mu\text{m}$, 118 g TiO_2 (BET $< 10\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,4\ \mu\text{m}$, 120 g V_2O_5 und 8,24 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in 1220 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erreichen. Der Feststoffgehalt der erhaltenen
10 Suspension betrug 32,7 Gew.-%. Danach wurden 60 g an organischem Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinyl Laurat, in Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion zugegeben. Mit dieser Beschichtungssuspension wurde analog zu Beispiel 15 eine monolithische keramische Trägerwabe aus
15 Cordierit mit einer Zelldichte von 200 cpsi und den Abmessungen $7,5\text{ cm} \times 7,5\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ beschichtet. Die Suspension war bei diesem Beispiel bereits so hochviskos, daß die Kanäle auch nicht unter Zuhilfenahme des Gebläses vollständig von überschüssiger Suspension befreit werden
20 konnten. Ca. 10 % der Kanäle blieben verstopft. Die beschichtete Wabe war als Katalysator nicht brauchbar.

Vergleichsbeispiel 15 (Beschichtung von Ringen):

Zur Herstellung des ringförmigen Vergleichskatalysators wurden
25 73,7 g TiO_2 (BET ca. $30\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,1\ \mu\text{m}$, 24,6 g TiO_2 (BET $< 10\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,4\ \mu\text{m}$, 25 g V_2O_5 und 1,7 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in 400 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erreichen.
30 Danach wurden 6,2 g an organischem Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinyl Laurat, in Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion zugegeben. Mit dieser Beschichtungssuspension wurden 1225 g Steatitringe ($7 \times 7 \times 4\text{ mm}$) unter Verdampfung des Wasser auf das Trägermaterial vollständig
35 aufgebracht. Die Schichtdicke an aktiver Masse betrug etwa $60\ \mu\text{m}$.

Beispiel 16 (erfindungsgemäßer Katalysator 1):

602 g TiO_2 (BET ca. $30\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchen-
durchmesser von $0,1\text{ }\mu\text{m}$, 200 g TiO_2 (BET $< 10\text{m}^2/\text{g}$) mit einem
mittleren Teilchendurchmesser von $0,4\text{ }\mu\text{m}$, 204 g V_2O_5 und 70 g
Alkyl($\text{C}_8\text{-C}_{10}$)polyoxyethylenetherphosphat wurden in 980 ml
entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um
eine homogene Verteilung zu erreichen. Der Feststoffgehalt der
erhaltenen Suspension betrug 51 Gew.-%. Danach wurden 60 g an
organischem Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und
Vinyl Laurat, in Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion
zugegeben. Mit dieser Beschichtungssuspension wurde analog zu
Beispiel 15 eine monolithische keramische Trägerwabe aus
Cordierit mit einer Zelldichte von 200 cpsi und den
Abmessungen $7,5\text{ cm} \times 7,5\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ beschichtet. Durch die
viskositätserniedrigende Wirkung des Tensides lief die nicht
an der Wand haftende Suspension problemlos und vollständig aus
den Kanälen ab. Aufgrund des hohen Feststoffgehaltes der
verwendeten Suspension konnte in einem einmaligen
Beschichtungsvorgang eine aktive Masse von 115 g/l Katalysator
aufgebracht werden. Es wurde kein Kanal der Wabe mit aktiver
Masse verstopft. Die Schichtdicke an aktiver Masse betrug etwa
 $60\text{ }\mu\text{m}$.

Beispiel 17 (erfindungsgemäßer Katalysator 2):

602 g TiO_2 (BET ca. $30\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchen-
durchmesser von $0,1\text{ }\mu\text{m}$, 220 g V_2O_5 und 120 g Dodecylbenzol-
sulfonat-Calciumsalz wurden in 885 ml entionisiertem Wasser
suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene
Verteilung zu erreichen. Der Feststoffgehalt der erhaltenen
Suspension betrug 50 Gew.-%. Danach wurden 60 g an organischem
Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinyl Laurat, in
Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion zugegeben. Mit
dieser Beschichtungssuspension wurde analog zu Beispiel 15
eine monolithische keramische Trägerwabe aus Cordierit mit
einer Zelldichte von 200 cpsi und den Abmessungen $7,5\text{ cm} \times 7,5\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ beschichtet. Durch die viskositätserniedrigende
Wirkung des Tensides lief die nicht an der Wand haftende

Suspension problemlos und vollständig aus den Kanälen ab. Aufgrund des hohen Feststoffgehaltes der verwendeten Suspension konnte in einem einmaligen Beschichtungsvorgang eine aktive Masse von 108 g/l Katalysator aufgebracht werden. Es wurde kein Kanal der Wabe mit aktiver Masse verstopft.

Beispiel 18 (erfindungsgemäßer Katalysator 3):

Zur Herstellung eines Katalysator auf Basis eines TiO_2 mit einem größerem mittlerem Teilchendurchmesser wurden 785 g TiO_2 (BET ca. $30\text{m}^2/\text{g}$) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,4\text{ }\mu\text{m}$, 196 g V_2O_5 und 46 g Alkyl($\text{C}_8\text{-C}_{10}$)polyoxyethylen-etherphosphat in 910 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erreichen. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Suspension betrug 52 Gew.-%. Danach wurden 60 g an organischem Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinyl Laurat, in Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion zugegeben. Mit dieser Beschichtungssuspension wurde analog zu Beispiel 15 eine monolithische keramische Trägerwabe aus Cordierit mit einer Zelldichte von 200 cpsi und den Abmessungen $7,5\text{ cm} \times 7,5\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ beschichtet. Durch die viskositätserniedrigende Wirkung des Tensides lief die nicht an der Wand haftende Suspension problemlos und vollständig aus den Kanälen ab. Aufgrund des hohen Feststoffgehaltes der verwendeten Suspension konnte in einem einmaligen Beschichtungsvorgang eine aktive Masse von 97 g/l Katalysator aufgebracht werden. Es wurde kein Kanal der Wabe mit aktiver Masse verstopft.

Beispiel 19 (Oxidation von o-Xylol/Luftgemischen mit niedriger o-Xylol-Konzentration):

Zur Überprüfung der katalytischen Eigenschaft wurden die Katalysatoren am Beispiel der o-Xylooxidation auf ihre Eignung hin getestet und mit einem konventionellen Katalysator, hergestellt nach dem Stand der Technik (ringförmige Katalysatoren), verglichen. Die verwendete Testapparatur bestand aus einem adiabatisch geführten d. h. ungekühlten, isolierten Reaktor. Der Reaktor war dabei so gestaltet, daß er mit Katalysatorringen, wie auch mit einem erfindungsgemäßen

Wabenkatalysator beladen werden konnte. Dem Reaktor vorgeschaltet war ein Luftvorwärmer, mit dem das o-Xylol/-Luftgemisch auf 300 - 360 °C aufgeheizt werden konnte. Die Katalysatoranströmfläche betrug 19,6 cm², die Katalysatorfüllhöhe 10,2 cm. Die Versuche wurden bei einer Raumgeschwindigkeit von 20.000 h⁻¹ durchgeführt. Die Konzentration an o-Xylol im Gasgemisch betrug am Reaktoreingang zwischen 500 und 600 mg/Nm³. Die Messung der o-Xylol-Konzentration erfolgte mit Hilfe der Gaschromatographie sowie eines "on-line" geschalteten FID-Detektors. Das den Reaktor verlassende Reaktionsgas wurde in Aceton aufgefangen und die Bestandteile mittels Gaschromatographie quantitativ bestimmt. Der Gehalt an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Reaktorausgangsgas wurde über Infrarotmessung direkt erfaßt.

Mit der oben beschriebenen Apparatur wurden die Katalysatoren aus dem Vergleichsbeispiel 13 und aus Beispiel 16, sowie ein ringförmiger Katalysator (Beispiel 15) als weiteren Vergleich getestet. Die Zusammensetzung der aktiven Massen aller drei Katalysatoren war dabei konstant.

Die Testergebnisse sind in folgender Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab. 1: Katalysatortests mit niedrig konzentrierten o-Xylol/Luftgemischen

5

	Vergleichs- katalysator auf Ringen (Beispiel 15)	Wabenkatalysator mit 20 g aktiver Masse/l Katalysator (Beispiel 13)	Erfindungsgemäßer Wabenkatalysator, mit 112 g aktiver Masse/l Katalysator (Beispiel 16)
Temperatur Gaseintritt	340°C	340°C	340°C
o-Xylol Umsatz / mol-%	56	82	95
PSA- selektivität / mol-%	41	62	67
o-Tolylaldehyd / mg/Nm ³	22	42	12
Phthalid / mg/Nm ³	20	36	14

- Beispiel 20 (Eignung der erfindungsgemäß hergestellten
monolithischen Katalysatoren am Beispiel der Nachreaktion von
PSA-Prozeßgas aus der o-Xyloloxidation in einem Postreaktor):
Die verwendete Testapparatur (Postreaktor) bestand aus einem
adiabatischen geführten (gut isolierten) Reaktionsrohr, in dem
der erfindungsgemäße monolithische Katalysator aus Beispiel 18
eingebaut war. Der Postreaktor war einem üblichen PSA-
Pilotreaktor (Hauptreaktor) nachgeschaltet. Die Gasleitung
zwischen Hauptreaktor und Postreaktor konnte thermostatisiert
werden, so daß variable Gaseintrittstemperaturen in dem
Postreaktor möglich waren. Vor Eintritt und am Austritt des

- Postreaktors waren Gasprobenahmestellen installiert. Des weiteren konnte das Reaktionsgas wahlweise nach Austritt aus dem Hauptreaktor oder nach dem Austritt aus dem Postreaktor in einem Kondensator (Desublimator) abgekühlt und das gebildete PSA abgeschieden bzw. isoliert werden. Der PSA-Hauptreaktor war 3,3 m lang und hatte einen Rohrdurchmesser von 25 mm. Der Reaktor wurde mit einem umgewälzten Salzbad (eutektische Schmelze, aus Kaliumnitrat und Natriumnitrit) temperiert. Die eingespeiste Luftmenge betrug stets 4 Nm³/h. Der PSA-Hauptreaktor war mit einem handelsüblichen PSA-Katalysator bestückt, die Katalysatorfüllhöhe betrug 2,8 m. Die Salzbadtemperaturen wurden dabei so gewählt, daß in dem den Reaktor verlassenden Gasgemisch noch vergleichsweise hohe Gehalte an nicht umgesetzten o-Xylol und Unteroxidationsprodukten wie Phthalid und Toluyaldehyd vorhanden waren. Die Beladung an o-Xylol vor Reaktor betrug während der Versuche konstant 70 g/Nm³ Gas. Das Luft/o-Xylol-Gemisch wurde vor Eintritt in den Hauptreaktor auf 180 °C vorgewärmt.
- Das den Hauptreaktor verlassende Reaktionsgas wurde mittels Thermostatisierung auf die gewünschte Temperatur gebracht und durch den mit monolithischen Katalysator beladenen Postreaktor geleitet. Die Menge an monolithischem Katalysator war dabei so gewählt, daß eine Raumgeschwindigkeit von 20.000 h⁻¹ resultierte.
- Das den Postreaktor verlassende Reaktionsgas wurde anschließend durch einen Desublimator geleitet, um die Reaktionsprodukte PSA, Phthalid etc. abzuscheiden.
- Um die Effizienz des Postreaktors bezüglich dem Abbau bzw. Weiteroxidation der Nebenprodukte beurteilen zu können, wurde ein Teil des PSA-Reaktionsgases vor als auch nach dem Postreaktor mittels Gaswäsche in Aceton mit anschließender gaschromatographischer Bestimmung auf o-Xylol, Phthalid und Tolylaldehyd untersucht. Die Gehalte an CO und CO₂ im Reaktionsgas vor und nach dem Postreaktor erfolgten IR-spektroskopisch. Die Bestimmung der PSA-Ausbeute wurde, wie

bereits erwähnt, mittels Abscheidung in einem Desublimator bestimmt sowie über eine Massenbilanzierung berechnet.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle 2 dargestellt.

Tab. 2: Ergebnisse der Oxidationsversuche mit PSA-Reaktionsgas

	Gehalte* vor/ohne Postreaktor	Gehalte* in Gew.-% nach Postreaktor mit Katalysator aus Bsp. 18 bei verschiedenen Gaseintrittstemperaturen			
		360° C	340° C	320° C	300° C
Phthalid	0,48 Gew.-%	0,005	0,014	0,041	0,101
o-Xylol	0,25 Gew.-%	0	0,004	0,022	0,081
p-Benzochinon	0,04 Gew.-%	0,012	0,015	0,019	0,022
o-Tolylaldehyd	0,21 Gew.-%	0	0,004	0,011	0,026
PSA-Ausbeute	111,0 Gew.-%	111,3	111,5	111,8	112,2

* Bezogen auf Gesamtsumme an organischen Bestandteilen im Reaktionsgas.

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen monolithischen Katalysatoren in einem nachgeschalteten adiabatischen Reaktor (Postreaktor) im PSA-Prozeß ein Großteil der Unteroxidationsprodukte aus dem Reaktionsgas entfernt und weiter zu PSA oxidiert werden können. Überraschenderweise erfolgt dies auch bei relativ hohen Raumgeschwindigkeiten. Vorteilhaft wird dabei bezüglich der Ausbeute bei niedrigen Gaseintrittstemperaturen gearbeitet. Das Optimum der Reaktionsführung ergibt sich aus der Abwägung von Gehalt an Ausbeute zu Nebenprodukten.

Beispiel 21: (Eignung der erfindungsgemäß hergestellten monolithischen Katalysatoren am Beispiel der Nachreaktion von PSA-Prozeßgas aus der Naphthalinoxidation in einem

5 Postreaktor):

Der Versuch wurde analog Beispiel 20 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß der Hauptreaktor mit einem handelsüblichen für die Naphthalinoxidation geeigneten PSA-Katalysator bestückt war und mit einem Naphthalin/Luft-Gemisch beschickt wurde. Im Postreaktor wurde der erfindungsgemäße monolithische Katalysator aus Beispiel 18 eingebaut. Die Salzbadtemperatur im Hauptreaktor wurde auch in diesem Beispiel so gewählt, daß in dem den Reaktor verlassenden Gasgemisch noch vergleichsweise hohe Gehalte an nicht umgesetzten Naphthalin und das Nebenprodukt Naphthochinon vorhanden waren. Die Beladung des Hauptreaktors an Naphthalin betrug während des Versuchs konstant 70 g/Nm³ bei 4 Nm³ Gas/h.

Die Ergebnisse des Versuches sind in der folgenden Tabelle 3 dargestellt.

Tab. 3: Ergebnisse der Oxidationsversuche mit PSA-Reaktionsgas aus der Naphthalinoxidation.

	Gehalte* vor/ohne Postreaktor	Gehalte* nach Postreaktor mit Katalysator aus Bsp. 18 bei einer Gaseintrittstemperatur von 350 °C
Naphthalin	0,12 Gew.-%	0,02 Gew.-%
Naphthochinon	0,54 Gew.-%	0,06 Gew.-%
PSA-Ausbeute	99,7 Gew.-%	100,3 Gew.-%

* Bezogen auf Gesamtsumme an organischen Bestandteilen im Reaktionsgas.

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen monolithischen Katalysatoren in einem nachgeschalteten adiabatischen Reaktor (Postreaktor) im PSA-Prozeß mit Naphthalin als Feed ein Großteil des restlichen
5 Naphthalins und des Nebenproduktes Naphthochinon aus dem Reaktionsgas entfernt und weiter zu PSA oxidiert werden können.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von monolithischen
5 Trägerkatalysatoren für die Gasphasenoxidation durch
Beschichtung des Katalysatorträgers mittels einer
Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus
katalytisch aktiver Masse und einem oder mehreren Tensiden
der allgemeinen Formel



besteht, wobei R für den (die) hydrophoben Teil(e) des
Tensides mit n gleich 1, 2 oder 3; Y für den hydrophilen
Teil des Tensides mit m gleich 0, 1, 2 oder 3 und X für die
15 hydrophile Kopfgruppe des Tensides steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
Gehalt an Tensid zwischen 1 und 10 Gew.-% liegt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß
die Tenside als Kopfgruppe X funktionelle Gruppen aus der
Gruppe umfassend Carboxylate, Polycarboxylate, Phosphate,
Phosphonate, Sulfate und Sulfonate enthalten.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die
funktionellen Gruppen der Kopfgruppe X ganz oder teilweise
als freie Säuregruppe, Ammoniumsalze oder Erdalkalisalze
vorliegen.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
die Bindung der hydrophilen Gruppe Y direkt oder über einen
Sauerstoff an das Zentralatom der Kopfgruppe X erfolgt.
- 35 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
die hydrophoben Gruppen R der verwendeten Tenside über eine
hydrophile Gruppe Y an die Kopfgruppe gebunden sind.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Tenside als hydrophoben Teil R gesättigte, ungesättigte oder verzweigte Alkylreste mit Kohlenstoffbausteinen zwischen 5 und 30 C-Atomen besitzen, die direkt oder über Arylgruppen an den hydrophilen Teil Y oder die Kopfgruppe X, gebunden sind.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Tenside hydrophile Reste Y aus polymeren Alkoxyeinheiten besitzen, wobei der Polymerisierungsgrad zwischen 1 und 50 Monomereinheiten liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe enthaltend Calciumalkylarylsulfonate, Alkylphenolethoxylat, Ammoniumalkylarylsulfonate, Dodecylbenzolsulfonat-Calciumsalz, Polyethoxydinonylphenyletherphosphat, Polyoxoethylenlauryletherphosphat, Polyethoxytridecyletherphosphat, Calciumdodecylbenzolsulfonat, Tridecylphosphatester, ethoxylierte phosphatierte Alkohole, Alkylpolyoxyethylenetherphosphat, Ammoniumnonylphenylethersulfat verwendet werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Masse aus einer oder mehreren TiO_2 -Sorten hergestellt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Masse als zusätzliche Komponente V_2O_5 enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Masse Promotoren enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorträger ein oder mehrere Materialien aus

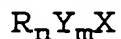
der Gruppe umfassend Cordierit, Silicate, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Aluminate, Metalle oder Metallegierungen verwendet werden.

- 5 14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorträgerkörper Waben oder Träger mit offenen und/oder geschlossenen Kreuzkanalstrukturen verwendet werden.
- 10 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorträgerkörper Waben mit einer Zelldichte, d.h. einer Anzahl der Kanäle von 100 bis 400 csi (cells per square inch) verwendet werden.
- 15 16. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 15 in einem adiabatischen Reaktor in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol.
- 20 17. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 15 in einem adiabatischen Reaktor in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin.
- 25 18. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 15 in einem adiabatischen Reaktor in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol/Naphthalingemischen
- 30 19. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren nach Anspruch 16 bis 18 in einem adiabatischen Reaktor mit einer vorgeschalteten Gaskühlung in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor.
- 35

20. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren nach Anspruch 16 bis 19 in einem adiabatischen Reaktor mit einer vorgeschalteten Gaskühlung, wobei Gaskühlung und Reaktion in einem gemeinsamen Apparat durchgeführt werden, in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor.

21. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren nach Anspruch 16 bis 20 in einem adiabatischen Reaktor mit einer vorgeschalteten und einer nachgeschalteten Gaskühlung, wobei Gaskühlung und Reaktion in einem gemeinsamen Apparat durchgeführt werden, in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor.

22. Katalysator erhältlich durch Beschichtung des Katalysatorträgers mittels einer Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus katalytisch aktiver Masse und einem oder mehreren Tensiden der allgemeinen Formel



besteht, wobei R für den (die) hydrophoben Teil(e) des Tensides mit n gleich 1, 2 oder 3; Y für den hydrophilen Teil des Tensides mit m gleich 0, 1, 2 oder 3 und X für die hydrophile Kopfgruppe des Tensides steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01J37/02 C07C51/25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 965 384 A (BASF AG) 22 December 1999 (1999-12-22) claims 1,4 page 5, line 1 - line 10	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198702 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1987-012100 XP002151362 & JP 61 271034 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD), 1 December 1986 (1986-12-01) abstract	1,4
A	EP 0 605 142 A (DOW CORNING) 6 July 1994 (1994-07-06)	
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2000

Date of mailing of the international search report

08/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

1st Application No

PCT/EP 00/05519

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 198719 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H06, AN 1987-132018 XP002151363 & JP 62 071540 A (TOYO KOGYO CO), 2 April 1987 (1987-04-02) abstract </p> <p style="text-align: center;">-----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05519

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0965384	A	22-12-1999	DE 19827385 A JP 2000042423 A	23-12-1999 15-02-2000
JP 61271034	A	01-12-1986	JP 1792956 C JP 5002372 B	14-10-1993 12-01-1993
EP 0605142	A	06-07-1994	JP 6205992 A US 5418204 A	26-07-1994 23-05-1995
JP 62071540	A	02-04-1987	JP 1869563 C JP 5082256 B	06-09-1994 18-11-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05519

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J37/02 C07C51/25

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 0 965 384 A (BASF AG) 22. Dezember 1999 (1999-12-22) Ansprüche 1,4 Seite 5, Zeile 1 - Zeile 10	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198702 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1987-012100 XP002151362 & JP 61 271034 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD), 1. Dezember 1986 (1986-12-01) Zusammenfassung	1,4
A	EP 0 605 142 A (DOW CORNING) 6. Juli 1994 (1994-07-06)	
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198719 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H06, AN 1987-132018 XP002151363 & JP 62 071540 A (TOYO KOGYO CO), 2. April 1987 (1987-04-02) Zusammenfassung</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

les Aktenzeichen
PCT/EP 00/05519

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0965384 A	22-12-1999	DE 19827385 A JP 2000042423 A	23-12-1999 15-02-2000
JP 61271034 A	01-12-1986	JP 1792956 C JP 5002372 B	14-10-1993 12-01-1993
EP 0605142 A	06-07-1994	JP 6205992 A US 5418204 A	26-07-1994 23-05-1995
JP 62071540 A	02-04-1987	JP 1869563 C JP 5082256 B	06-09-1994 18-11-1993

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference Co 9810	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/05519	International filing date (day/month/year) 15 June 2000 (15.06.00)	Priority date (day/month/year) 08 July 1999 (08.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 37/02, C07C 51/25		
Applicant CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 7 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 18 January 2001 (18.01.01)	Date of completion of this report 11 October 2001 (11.10.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-3,5,7-23 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____ 4,6,6a _____, filed with the letter of _____ 12 September 2001 (12.09.2001)
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____ 1-21 _____, filed with the letter of _____ 12 September 2001 (12.09.2001)
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1 - 20	YES
	Claims	21	NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 20	YES
	Claims	21	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 21	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. None of the searched documents discloses a catalyst containing TiO_2 in the catalytically active material. Novelty of all the claimed subjects is therefore already established over the searched prior art by this feature.

2. The closest prior art appears to be the document EP-A-0 744 214 cited on page 2 of the application. In that document a substrate containing TiO_2 is mixed with an organic binder and sprayed onto a substrate material.

There are no suggestions that a surfactant is present.

The use of a surfactant enables higher-percentage suspensions to be processed also, because the viscosity is reduced and obstruction of pores and channels can thereby be prevented. This effect cannot be derived from the available prior art. Novelty and inventive step can therefore be acknowledged for the method for producing catalysts (Claims 1 - 14).

.../...



(Continuation of V.2)

3. The subjects of Claims 15 - 20 are novel and inventive in relation to the searched prior art.

The documents DE-A-17 93 267, DE-A-20 05 969 and AT-A-92 01 926 cited in the application appear to be the closest prior art. None of these documents discloses a monolithic TiO_2 -coated substrate catalyst obtainable by any one of the methods according to Claims 1 - 15 in an adiabatic reactor for producing phthalic anhydride. A comparison of Example 16 with Example 15 (Table 1) indicates that with a monolithic substrate catalyst produced by using a surfactant, incompletely oxidized products are more durably removed and the PSA yield is higher than with a ring catalyst.

4. Novelty of the claimed catalyst according to Claim 21 cannot be acknowledged. Substrate catalysts containing TiO_2 are known from the prior art (e.g., from the document EP-A-0 744 214 cited on page 2 of the application). Claim 21 defines a substance in terms of the method for producing it. A claim of this kind is novel only if **the substance itself** is modified by the method for producing it to such an extent that the substance is novel. **This has to be demonstrated by the applicant.** It is not sufficient that the method of production differs from the prior art; the substance itself must differ significantly from the prior art.



Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI

The applicant is informed that this report has been established on the assumption that the claimed priority is valid. Otherwise the European patent application EP-A-0 965 384 (D1) would be relevant for the novelty of the subjects of Claims 1 - 2, 1 - 14 and 22. (See D1: Claims 1, 4, 6 - 7, page 2, lines 17 - 19, page 3, lines 21 - 23, lines 35 - 44, page 4, line 47 - page 5, line 10, **in particular page 5, line 5**, page 5, lines 40 - 41, page 6, lines 1 - 5, Examples 1 - 3.)



2

7

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 15 OCT 2001

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T6

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Co 9810	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05519	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 08/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J37/02		
Anmelder CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH		



1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 7 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 18/01/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 11.10.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Jourdan, A Tel. Nr. +49 89 2399 8349 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-3,5,7-23 ursprüngliche Fassung

4,6,6a eingegangen am 13/09/2001 mit Schreiben vom 12/09/2001

Patentansprüche, Nr.:

1-21 eingegangen am 13/09/2001 mit Schreiben vom 12/09/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	21
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	21
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-21
	Nein: Ansprüche	

**2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt**

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

V.

1. Keines der recherchierten Dokumente offenbart einen Katalysator enthaltend TiO_2 in der katalytisch aktiven Masse. Daher ist die Neuheit aller beanspruchten Gegenstände gegenüber dem recherchierten Stand der Technik bereits durch dieses Merkmal hergestellt.
2. Nächstliegender Stand der Technik scheint das in der Anmeldung auf Seite 2 zitierte Dokument EP-A-0 744 214 zu sein. Darin wird eine TiO_2 haltige Suspension mit einem organischen Binder versetzt und auf ein Trägermaterial aufgesprüht.

Es gibt keinen Anhaltspunkt dafür, dass ein Tensid zugegen ist.

Durch die Verwendung eines Tensides lassen sich auch höherprozentige Suspension verarbeiten, da die Viskosität erniedrigt wird und ein Verstopfen von Poren und Kanälen somit vermieden werden kann. Dieser Effekt ist aus dem verfügbaren Stand der Technik nicht herleitbar. Daher ist für das Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren (Ansprüche 1-14) neu und eine erfinderische Tätigkeit ist anzuerkennen.

3. Der Gegenstand der Ansprüche 15-20 ist gegenüber dem recherchierten Stand der Technik neu und erfinderisch.

Nächstliegender Stand der Technik scheinen die in der Anmeldung zitierten Dokumente DE-A- 1793267, DE-A 2005969 und AT-A 9201926 zu sein. Keines dieser Dokumente offenbart einen monolithischen Trägerkatalysator mit einer TiO_2 Beschichtung, erhältlich nach einem der Verfahren gemäß der Ansprüche 1-15, in einem adiabatischen Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid. Aus dem Beispiel 16 in Vergleich mit Beispiel 15 (Tabelle 1) geht hervor, dass mit einem monolithischen Trägerkatalysator, hergestellt unter Verwendung von Tensid, Unteroxidationsprodukte nachhaltiger entfernt und die PSA-Ausbeute erhöht wird als mit einem Ringkatalysator.

4. Die Neuheit des beanspruchten Katalysators nach Anspruch 21 kann nicht erkannt werden. TiO_2 -haltige Trägerkatalysatoren sind aus dem Stand der Technik (z.B. dem in der Anmeldung auf Seite 2 zitierten Dokument EP-A-0 744 214) bekannt. Anspruch 21 definiert einen Stoff durch sein Herstellungsverfahren. Ein solcher Anspruch nur dann neu, wenn **der Stoff selbst** durch sein Herstellungsverfahren soweit gegenüber den bekannten Stoffen modifiziert wird, daß der Stoff neu wird. **Dieses ist durch den Anmelder nachzuweisen.** Es ist nicht hinreichend, daß sich das Herstellungsverfahren vom Stand der Technik unterscheidet, sondern der Stoff selbst muß signifikant vom Stand der Technik unterschieden sein.

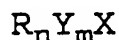
VI.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß dieser Bescheid unter der Annahme abgefaßt ist, daß die beanspruchte Priorität zu Recht besteht. Anderenfalls würde die europäische Patentanmeldung EP-A-0 965 384 (D1) relevant für die Neuheit des Gegenstandes der Ansprüche 1-2, 1-14 und 22. (Siehe D1: Ansprüche 1, 4, 6-7, Seite 2, Zeilen 17-19, Seite 3, Zeilen 21-23, Zeilen 35-44, Seite 4, Zeile 47 - Seite 5, Zeile 10, **insbesondere Seite 5, Zeile 5**, Seite 5, Zeilen 40-41, Seite 6, Zeilen 1-5, Beispiele 1-3).

werden. Die Umsetzung des verbleibenden nicht umgesetzten
Feeds erfolgt in einem nachgeschalteten adiabatischen Reaktor.
Zusätzlich wird bei der beschriebenen Reaktionsführung das den
isothermen Reaktor verlassende Gasgemisch noch weiter
5 abgekühlt, bevor es in den nachgeschalteten adiabatischen
Reaktor eintritt. Durch diese Verfahrensvariante soll das
gebildete Phthalsäureanhydrid ebenfalls weitgehend frei von
Nebenprodukten und ohne Ausbeuteverlust hergestellt werden
können. Auch hier wird ein Schachtofen als adiabatischer
10 Reaktor beansprucht.

Aufgrund der bei Wabenkatalysatoren auftretenden laminaren
Strömungsverhältnisse haben diese auch bei sehr hohen
Gasgeschwindigkeiten nur einen sehr geringen Druckverlust.
15 Nachteilig ist allerdings, daß wegen der formbedingt fehlenden
turbulenten Strömung der Wärme- und Massentransport in den
Wabenkanälen, und somit die Wärmeableitung, stark reduziert
ist. Dieser Umstand macht eine Anwendung von
Wabenkatalysatoren als Katalysatorträger für stark exotherme
20 Prozesse in Verbindung mit einer Selektivoxidation nahezu

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von monolithischen Trägerkatalysatoren für die Gasphasenoxidation durch Beschichtung des Katalysatorträgers mittels einer Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus katalytisch aktiver Masse enthaltend eine oder mehrere TiO_2 -Sorten und 1-10 Gew.-% eines oder mehrerer Tenside der allgemeinen Formel



besteht, wobei R für den (die) hydrophoben Teil(e) des Tensides mit n gleich 1, 2 oder 3; Y für den hydrophilen Teil des Tensides mit m gleich 0, 1, 2 oder 3 und X für die hydrophile Kopfgruppe des Tensides steht.

Die Verringerung der Viskosität von hochkonzentrierten TiO_2 -Beschichtungssuspensionen mit einem Feststoffgehalt größer 30 Gew.-% kann durch den Zusatz von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-% an Tensiden der allgemeinen Formel $\text{R}_n\text{Y}_m\text{X}$ um ein vielfaches verringert werden.

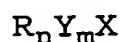
In dieser allgemeinen Formel steht R für einen oder mehrere hydrophobe Teile, beispielsweise Alkyl-, Aryl- und Alkylaryl-Gruppen eines Tensides, wobei n gleich 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 bis 2 beträgt. Y steht dabei für den hydrophilen Teil eines Tensides, wobei m gleich 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 bis 2 beträgt. X steht für die hydrophile Kopfgruppe des Tensides.

Bevorzugt sind Tenside mit Kopfgruppen X aus der Gruppe enthaltend Phosphate, Phosphonate, Sulfate, Sulfonate und Carboxylate, Dicarboxylate (Malonsäure-Derivate, Bernsteinsäure-, Adipinsäurederivate, Maleinsäurederivate, Phthalsäurederivate) bzw. Polycarboxylate, beispielsweise mit Tensidresten (R,Y) substituierte Polyacrylate, Polymethacrylate oder Polymaleinsäure-Derivate.

Bei diesen Kopfgruppen X kann ein Teil der Säurereste
teilweise in der sogenannten H-Form als freie Säuregruppe, in

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von monolithischen Trägerkatalysatoren für die Gasphasenoxidation durch Beschichtung des Katalysatorträgers mittels einer Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus katalytisch aktiver Masse enthaltend eine oder mehrere TiO_2 -Sorten und 1-10 Gew.-% eines oder mehrerer Tenside der allgemeinen Formel



besteht, wobei R für den (die) hydrophoben Teil(e) des Tensides mit n gleich 1, 2 oder 3; Y für den hydrophilen Teil des Tensides mit m gleich 0, 1, 2 oder 3 und X für die hydrophile Kopfgruppe des Tensides steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tensid zwischen 2 und 5 Gew.-% liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Tenside als Kopfgruppe X funktionelle Gruppen aus der Gruppe umfassend Carboxylate, Polycarboxylate, Phosphate, Phosphonate, Sulfate und Sulfonate enthalten.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen der Kopfgruppe X ganz oder teilweise als freie Säuregruppe, Ammoniumsalze oder Erdalkalisalze vorliegen.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindung der hydrophilen Gruppe Y direkt oder über einen Sauerstoff an das Zentralatom der Kopfgruppe X erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Gruppen R der verwendeten Tenside über eine hydrophile Gruppe Y an die Kopfgruppe gebunden sind.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Tenside als hydrophoben Teil R gesättigte, ungesättigte oder verzweigte Alkylreste mit Kohlenstoffbausteinen zwischen 5 und 30 C-Atomen besitzen, die direkt oder über Arylgruppen an den hydrophilen Teil Y oder die Kopfgruppe X, gebunden sind.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Tenside hydrophile Reste Y aus polymeren Alkoxyeinheiten besitzen, wobei der Polymerisierungsgrad zwischen 1 und 50 Monomereinheiten liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe enthaltend Calciumalkylarylsulfonate, Alkylphenolethoxylat, Ammoniumalkylarylsulfonate, Dodecylbenzolsulfonat-Calciumsalz, Polyethoxydinonylphenyletherphosphat, Polyoxoethylenlauryletherphosphat, Polyethoxytridecyletherphosphat, Calciumdodecylbenzolsulfonat, Tridecylphosphatester, ethoxylierte phosphatierte Alkohole, Alkylpolyoxyethylenetherphosphat, Ammoniumnonylphenylethersulfat verwendet werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Masse als zusätzliche Komponente V_2O_5 enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Masse Promotoren enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorträger ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe umfassend Cordierit, Silicate, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Aluminate, Metalle oder Metallegierungen verwendet werden.

13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorträgerkörper Waben oder Träger mit offenen und/oder geschlossenen Kreuzkanalstrukturen verwendet werden.

5

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorträgerkörper Waben mit einer Zelldichte, d.h. einer Anzahl der Kanäle von 100 bis 400 csi (cells per square inch) verwendet werden.

10

15. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 14 in einem adiabatischen Reaktor in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol.

15

16. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 14 in einem adiabatischen Reaktor in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin.

20

17. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 14 in einem adiabatischen Reaktor in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol/Naphthalinmischungen

25

18. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren nach Anspruch 15 bis 17 in einem adiabatischen Reaktor mit einer vorgeschalteten Gaskühlung in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor.

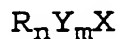
30

19. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren nach Anspruch 15 bis 18 in einem adiabatischen Reaktor mit einer vorgeschalteten Gaskühlung, wobei Gaskühlung und Reaktion in einem gemeinsamen Apparat durchgeführt werden, in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor.

35

20. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren nach Anspruch 15 bis 19 in einem adiabatischen Reaktor mit einer vorgeschalteten und einer nachgeschalteten Gaskühlung, wobei Gaskühlung und Reaktion in einem gemeinsamen Apparat durchgeführt werden, in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor.

21. Katalysator erhältlich durch Beschichtung des Katalysatorträgers mittels einer Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine katalytisch aktive Masse enthaltend eine oder mehrere TiO_2 -Sorten und 1-10 Gew.-% eines oder mehrerer Tenside der allgemeinen Formel



enthält, wobei R für den (die) hydrophoben Teil(e) des Tensides mit n gleich 1, 2 oder 3; Y für den hydrophilen Teil des Tensides mit m gleich 0, 1, 2 oder 3 und X für die hydrophile Kopfgruppe des Tensides steht.

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
FÜR DAS GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Co 9810	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 05519	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/06/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 08/07/1999
Anmelder CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnung** n ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

- ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen ☒ keine der Abb.
- ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



11

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J37/02 C07C51/25

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 0 965 384 A (BASF AG) 22. Dezember 1999 (1999-12-22) Ansprüche 1,4 Seite 5, Zeile 1 - Zeile 10 ---	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198702 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1987-012100 XP002151362 & JP 61 271034 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD), 1. Dezember 1986 (1986-12-01) Zusammenfassung ---	1,4
A	EP 0 605 142 A (DOW CORNING) 6. Juli 1994 (1994-07-06) ---	
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M



100

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198719 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H06, AN 1987-132018 XP002151363 & JP 62 071540 A (TOYO KOGYO CO), 2. April 1987 (1987-04-02) Zusammenfassung -----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05519

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0965384	A	22-12-1999	DE 19827385 A	23-12-1999
			JP 2000042423 A	15-02-2000
JP 61271034	A	01-12-1986	JP 1792956 C	14-10-1993
			JP 5002372 B	12-01-1993
EP 0605142	A	06-07-1994	JP 6205992 A	26-07-1994
			US 5418204 A	23-05-1995
JP 62071540	A	02-04-1987	JP 1869563 C	06-09-1994
			JP 5082256 B	18-11-1993

AT PATENTSCHRIFT

(11) Nr.

(73) Patentinhaber: FELICE Klaus Dr.
Graz (Österreich)

(54) Gegenstand: Verfahren zur Herstellung von
Phthalsäureanhydrid

(61) Zusatz zu Patent Nr.

(62) Ausscheidung aus:

(22) (21) Angemeldet am:

(23) Ausstellungspriorität:

(33) (32) (31) Unionspriorität:

1989 10 04

3) (des d. Wabenkörpers
nützigenwert
→ kaum P-verlust
→ schlechte Wärmeabgabe
→ Aufheiß d. Kataly.
auf $T > SBT$

(42) Beginn der Patentdauer:

Längste mögliche Dauer:

(45) Ausgegeben am:

(72) Erfinder:

(63) Abhängigkeit:

2) Versuchsaufbau.
Er besteht, d. h. hält die Temp.
des angebrachten Zusatzrohres auf
SBT: ? in der Technik.

Summary: Schmarren

Frage: Einspritz möglich
wenn ja, nötig?

(56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden:

1) Einmal nichts anderes als dass Reaktor ver-
längern und damit die Verweilzeit → beste PD-
kennt auch bei normal Reakt ist SBT am Ausgang nicht
bzw. Zeit-temp.

Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid

Diese Erfindung betrifft ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Luftoxidation von o-Xylol oder Naphthalin und im besonderen ein Verfahren zur weitgehenden und kostengünstigen Entfernung von unerwünschten Reaktionsprodukten wie z.B. Phthalid oder Naphthochinon aus dem Reaktionsgasstrom.

Bekanntlich wird Phthalsäureanhydrid heute großteils nach einigen industriellen Verfahren durch katalytische Luftoxidation von o-Xylol oder Naphthalin in Festbettröhrenreaktoren hergestellt, wobei die Reaktionsrohre, in denen der Katalysator fest angeordnet ist, zur Wärmeabführung bzw. Temperaturregelung mit einer Salzschmelze umgeben sind.

Als Katalysatoren werden insbesondere Trägerkatalysatoren eingesetzt, die aus einem inerten keramischen Träger z.B. in Ring-, Sattel- oder Kugelform und einer darauf in dünner Schicht aufbrachten katalytisch aktiven Masse von vorwiegend Vanadinpentoxid und Titandioxid bestehen.

PS 1442590, DE-OS 1643703, DE-PS 2106796, DE-OS 3147445, EP-A0037492
Weber, Filice, Alcin

Das o-Xylol- bzw. Naphthalin-Luftgemisch wird durch die mit Katalysator gefüllten Reaktionsrohre geleitet, wobei der überwiegende Teil des Kohlenwasserstoffes schon in der ersten Katalysatorhälfte reagiert und es bei der stark exothermen Reaktion zum Auftreten von mindestens einem Heißpunkt kommt.

Der Katalysator in der zweiten Rohrhälfte hat vornehmlich die Aufgabe den Rest der bei der Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit Luft gebildeten Zwischenprodukte wie z.B. Phthaldialdehyd oder Phthalid beim Einsatz von o-Xylol, oder Naphthochinon beim Einsatz von Naphthalin, möglichst vollständig zu Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Totaloxidationsprodukten wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser umzusetzen, wobei nur mehr geringe Wärmemengen entstehen.

Durch Alterungsprozesse verlieren alle Katalysatoren besonders in der Hauptreaktionszone mit der Zeit an Aktivität.

Die Hauptreaktionszone verbreitert sich und der Heißpunkt der Reaktion verschiebt sich in Richtung Rohrende.

Dadurch wird die Nachreaktionszone verkürzt und es erhöht sich naturgemäß der eine Phthalsäureanhydridqualitätsverschlechterung verursachende Anteil der unerwünschten Reaktionsprodukte wie z.B. Phthalid oder Naphthochinon im Reaktionsgas.

Bei der industriellen Herstellung von Phthalsäureanhydrid ist es unerlässlich den Anteil besonders an Phthalid im Reaktionsgasstrom möglichst niedrig zu halten, weil sich der Hauptteil des Phthalids weder bei der üblichen Desublimation des Phthalsäureanhydrids aus dem Reaktionsgasstrom von diesem abtrennen, noch bei der Reinigung des, beim Abschmelzen des Desublimates erhaltenen Roh-Phthalsäureanhydrids durch z.B. Temperaturbehandlung oder den Zusatz von Chemikalien und anschließender Destillation mit vertretbarem Kostenaufwand aus dem Phthalsäureanhydrid entfernen läßt und so die Qualität des Phthalsäureanhydrid stark beeinträchtigt.

Dieser Anteil der störenden Reaktionsprodukte im Reaktionsgasstrom läßt sich zurückdrängen, indem man die Oxidation bei höherer Temperatur durchführt. Bei stärkerem Anheben der Salzbadtemperatur sinkt jedoch die Ausbeute an Phthalsäureanhydrid, sodaß in der Praxis ein Austausch der Katalysatorfüllung beim Erreichen einer Salzbadtemperatur von ca. 400°C angebracht ist.

Eine Verlängerung der Verweilzeit durch eine Verringerung des Kohlenwasserstoff-Luftgemisches verbessert zwar die Produktqualität, ist jedoch wegen der geringeren Reaktordurchsätze unwirtschaftlich.

In den letzten Jahren wurde zwecks Produktionssteigerung je Konvertereinheit und zur Energieeinsparung Operationen mit erhöhter Kohlenwasserstoffbeladung der Luft d.h. von über 60g KW pro Nm³ L versucht. DOS 2525018 BASF

Dabei mußte man bemüht sein, die dabei auftretenden Reaktionstemperaturspitzen bzw. Heißpunkte im Reaktionsrohr möglichst immer unter 500°C zu halten um eine Schädigung des Katalysators zu vermeiden.

Durch verschiedene Maßnahmen wie z.B. das Verdünnen des Katalysators in der Hauptreaktionszone mit inertem Material oder den Einsatz von hintereinander im Reaktionsrohr angeordneten Katalysatoren

mit unterschiedlicher Aktivität, sollte vor-allem die Hauptreaktionszone verbreitert und damit die Wärmeabführung über die Rohrwand ans Salzbad erleichtert werden.

(DE-OS 2930544, DE-OS 2546268, DE-OS 3045624).

Dies führte bei gleicher Reaktionsrohrlänge bzw. Katalysatorfüllhöhe zu einer Verkürzung der Nachreaktionszone und somit zum verstärkten Auftreten von unerwünschten Reaktionsprodukten im Reaktionsgasstrom. Die Folge waren eine Phthalsäureanhydridqualitätsverschlechterung und eine Verkürzung der nützlichen Lebensdauer der Katalysatorfüllung.

Eine, zur Aufrechterhaltung der Phthalsäureanhydrid-Standardqualität bzw. der heute üblichen nützlichen Lebensdauer einer Katalysatorfüllung notwendigen Verlängerung der Nachreaktionszone durch Verlängern der Katalysatorfüllung im Reaktionsrohr kommt sehr teuer, weil bei Verlängerung der Reaktionsrohre die Reaktorherstellungskosten extrem stark ansteigen.

Es wurde nun gefunden, daß sich der Anteil der eine Phthalsäureanhydridsqualitätsverschlechterung verursachenden Reaktionsprodukte wie z.B. Phthalid oder Naphthochinon im Reaktionsgas bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Dampfphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin mit Luft einfach und kostensparend durch das Nachschalten einer erfindungsgemäßen, nicht gekühlten, katalytischen Nachreaktionszone im Anschluß an die gekühlte, katalytische Reaktionszone im Festbettreaktor weitgehend entfernen läßt, ohne dabei gleichzeitig die Ausbeute an Phthalsäureanhydrid merklich zu verringern.

Durch die Einführung einer erfindungsgemäßen, nicht gekühlten, katalytischen Nachreaktionszone im Anschluß an die gekühlte, katalytische Reaktionszone läßt sich entweder eine Qualitätsverbesserung des erzeugten Phthalsäureanhydrids und eine Verlängerung der nützlichen Lebensdauer der Katalysatorfüllung erreichen, oder man hat die Möglichkeit die Kapazität der Röhrenreaktor-einheit einer bestimmten Rohrlänge ohne Produktqualitätseinbuße zu steigern.

Die nicht gekühlte, katalytisch Nachreaktionszone ist vorteilhaft als Schüttung von Trägerkatalysatorteilchen ausgebildet, kann aber auch aus einem Bündel von Wabenkörperkatalysatoren bestehen.

Für die Katalysatorschüttung eignen sich z.B. gebräuchliche Trägerkatalysatoren, deren Trägerteilchen aus inertem keramischem Material wie Steatit oder Porzellan in z.B. Ring-, Sattel- oder Kugelform mit einer katalytisch wirksamen Masse, hauptsächlich bestehend aus Vanadinpentoxid und Titandioxid, in dünner Schicht überzogen sind.

Wabenkörper, deren Wände aus inertem keramischem Material wie Steatit oder Porzellan bestehen, müssen, damit sie sich als Katalysatoren für die nicht gekühlte, katalytische Nachreaktionszone eignen, ebenfalls mit einer dünnen Schicht aus katalytisch aktivem Material von hauptsächlich Vanadinpentoxid und Titandioxid überzogen werden.

Die nicht gekühlte, katalytische Nachreaktionszone wird vorteilhaft unmittelbar im Anschluß an die gekühlten Reaktionsrohre im Festbettreaktor installiert, indem man z.B. zwischen dem Rohrbodenflansch und dem Ofendeckelflansch eine Ringwand einsetzt und den dadurch entstandenen Hohlraum mit Katalysator füllt.

Als Boden oder Auflage für die Katalysatorschüttung kann dabei z.B. ein durch einen Rost gestütztes Drahtgeflecht oder eine Lochplatte dienen, die ein gleichmäßiges Durchströmen der Reaktionsgase durch die Katalysatorschicht gewährleisten.

Wabenkörperkatalysatoren können auf einem Rost installiert werden. Die Katalysatorhöhe der nicht gekühlten Nachreaktionszone wird je nach erwarteter Reaktionsgasqualität gewählt, wobei zu bedenken ist, daß eine hohe Nachreaktionszone den Druckverlust der Anlage und damit den Gebläseenergiebedarf erhöht.

Die aus der gekühlten, katalytischen Reaktionszone mit ca. 360°C bis 410°C austretenden Reaktionsgase streichen über den Katalysator der nicht gekühlten, katalytischen Nachreaktionszone, wobei noch Spuren von Kohlenwasserstoff sowie die Reste der in der gekühlten Reaktionszone noch nicht umgesetzten und eine Phthalsäureanhydridqualitätsverschlechterung verursachenden Reaktionsprodukte wie z.B. Phthalid oder Naphthochinon weiter oxidiert werden, während das zum größten Teil schon in der Hauptreaktionszone gebildete Phthalsäureanhydrid bei der niederen Reaktiostemperatur von meist unter 420°C in der Nachreaktionszone kaum mehr angegriffen wird. Die dabei entstehende Reaktionswärme kann leicht durch die Luft

bzw. die Reaktionsgase abgeführt werden, wobei sich diese je nach Gehalt an noch nicht reagiertem Kohlenwasserstoff bzw. weiterreagierenden Zwischenprodukten in der nicht gekühlten Nachreaktionszone mehr oder weniger erwärmen.

Die Erfindung sei an folgenden Beispielen veranschaulicht.

Beispiele

Herstellung der Katalysatoren

Zur Herstellung der Trägerkatalysatoren wurden Steatitringe von 8,8 mm Außendurchmesser, 4,8 mm Innendurchmesser und 5,8 mm Höhe mit einer wäßrigen Suspension der katalytisch aktiven Komponenten und eines organischen Bindemittels in einer Filmbeschichtungseinrichtung, wie in der DOS 3147445 ^{Felice} näher beschrieben, besprüht und das Wasser in einem heißen Luftstrom verdampft.

Katalysator 1

Die aktive Masse, 5,5% (wie im folgenden Gew %) enthielt V_2O_5 und TiO_2 (Anatas) im Verhältnis von 18 zu 82, weiters 0,4% Sb_2O_3 , 0,2% K_2O und 0,05% B_2O_3 und zeigte nach dem Ausbrennen des organischen Binders eine BET-Oberfläche von 32 m²/g.

Katalysator 2

Die aktive Masse, 5.0% enthielt V_2O_5 und TiO_2 (Anatas) im Verhältnis von 18 zu 82, weiters 0,5% Sb_2O_3 , 0,3% K_2O und 0,03% B_2O_3 und zeigte nach dem Ausbrennen des organischen Binders eine BET-Oberfläche von 19 m²/g.

Durchführung der Oxidationsversuche

Alle Versuche wurden in einem, von einer Salzsämelze zur Temperaturregelung umgebenen eisernen Reaktionsrohr, einem sogenannten Einrohröfen von 3,3 m Länge und 25 mm Innendurchmesser durchgeführt. Das ca 160°C heiße o-Xylol-Luftgemisch wurde dem Reaktionsrohr von oben her zugeführt.

Zur Simulierung der Nachreaktionszone wurde ein 70 cm langes Eisenrohr von 40 mm Innendurchmesser unmittelbar am Einrohröfenausgang angeflanscht. Das Nachreaktionsrohr war von einem beheiztem Metallblock umgeben, dessen Temperatur gleich eingestellt wurde wie die des Salzbad im Einrohröfen um eine Wärmeabstrahlung vom Nachreaktionsrohr zu verhindern.

Die Ausbeutewerte bedeuten kg Roh-Phthalsäureanhydrid, abgeschieden in einer Zeiteinheit bei 60°C in einem Rippenrohrabscheider und anschließend abgeschmolzen, verglichen mit kg reinem o-Xylol, das in der gleichen Zeiteinheit dem Einrohrföfen zugeführt wurde.

Phthalid wurde im Roh-PSA gaschromatographisch bestimmt.

Über alle Katalysatoren wurde vor der Beaufschlagung mit o-Xylol 12 Stunden lang bei 400°C, zum Ausbrennen des organischen Binders und zum Tempern der Katalysatoren eine Luftmenge von 1 Nm³/h geleitet.

Beispiel 1

Katalysator 1 wurde bis zu einer Höhe von 2,4 m in das Reaktionsrohr des Einrohrföfens gefüllt. Das Nachreaktionsrohr wurde bis zu einer Höhe von 60 cm ebenfalls mit Katalysator 1 gefüllt.

Die Luftmenge wurde auf 4 Nm³/h konstant eingestellt.

Die o-Xylolmenge wurde von anfangs 180 g/h innerhalb von 3 Wochen schrittweise auf 240 g/h gesteigert und dann 2 Wochen konstant gehalten.

Bei einer Salzbadtemperatur (SBT) von 375°C wurde im Roh-PSA 0,04% Phthalid festgestellt.

Die Ausbeute an Roh-PSA betrug 111,1%

Die Temperatur des Reaktionsgases am Ausgang der Nachreaktionszone war nie über 400°C angestiegen.

Vergleichsbeispiele zum Beispiel 1

Der Einrohrföfen wurde gleich gefüllt wie im Beispiel 1.

Das Nachreaktionsrohr wurde nicht mit Katalysator gefüllt.

a) Die Luftmenge wurde auf 4 Nm³/h konstant eingestellt, wobei der Druck nach dem Reaktor bei 60 cm Wassersäule gehalten wurde.

Die o-Xylolmenge wurde von anfangs 180 g/h innerhalb von 3 Wochen stufenweise auf 240 g/h gesteigert und dann 2 Wochen konstant gehalten.

Trotz stufenweisem Anhebens der SBT von anfänglich 375°C auf 385°C wurde bei der o-Xylolbeladung von 240 g/h, 0,5% Phthalid im Roh-PSA festgestellt.

Die Ausbeute an Roh-PSA betrug 108,5%.

b) Die Luftmenge wurde auf 3,2 Nm³/h konstant eingestellt, wobei der Druck nach dem Reaktor bei 100 cm Wassersäule gehalten wurde.

Die o-Xylolmenge wurde von anfangs 145 g/h innerhalb von 3 Wochen

190 \rightarrow 280

\Rightarrow folgt Zerkleinerung

stufenweise auf 190 g/h gesteigert und dann 2 Wochen konstant gehalten.

Bei SBT 375°C wurde 0,09% Phthalid im Roh-PSA gemessen.

Die Ausbeute an Roh-PSA betrug 109,8%.

\Rightarrow je größer Umwandlung desto besser (wird)

Beispiel 2

Der Einrohrföfen wurde zuerst mit Katalysator 1 bis zu einer Höhe von 1,6 m und anschließend mit Katalysator 2 bis zu einer Höhe von 3,0 m gefüllt. Das Nachreaktionsrohr wurde bis zu einer Höhe von 40 cm mit Katalysator 1 gefüllt.

Die Luftmenge wurde auf 4Nm³/h konstant eingestellt.

Die o-Xylolmenge wurde von anfangs 180 g/h innerhalb von 3 Wochen stufenweise auf 240 g/h gesteigert und dann 2 Wochen konstant gehalten.

Bei SBT 370°C wurde 0,01% Phthalid im Roh-PSA festgestellt.

Die Ausbeute an Roh-PSA betrug 111,9%.

Anschließend wurde die o-Xylolmenge innerhalb von weiteren 4 Wochen stufenweise auf 320 g/h angehoben und weitere 2 Wochen konstant gehalten.

Bei SBT 374°C wurde 0,03% Phthalid im Roh-PSA gemessen.

Die Reaktionsgastemperatur am Ausgang der Nachreaktionszone war nie über 400°C angestiegen.

Vergleichsbeispiel zu Beispiel 2

Der Einrohrföfen wurde gleich gefüllt wie im Beispiel 2.

Das Nachreaktionsrohr wurde nicht mit Katalysator gefüllt.

Die Luftmenge wurde auf 4Nm³/h konstant eingestellt.

Die o-Xylolmenge wurde von anfangs 180 g/h innerhalb von 3 Wochen stufenweise auf 240 g/h angehoben und dann 2 Wochen konstant gehalten.

Bei SBT 375°C wurde 0,04% Phthalid im Roh-PSA gemessen.

Die Ausbeute an Roh-PSA betrug 111,8%.

Anschließend wurde die o-Xylolmenge innerhalb weiterer 4 Wochen stufenweise auf 320 g/h gesteigert und dann wieder 2 Wochen konstant gehalten.

Trotz stufenweisen Anhebens der SBT auf 385°C wurde im Roh-PSA 0,35% Phthalid festgestellt.

Die Roh-PSA Ausbeute war dabei auf 108,9% gesunken.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Luft-oxidation von o-Xylol oder Naphthalin an Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltenden Trägerkatalysatoren, gekennzeichnet dadurch, daß der gekühlten, katalytischen Reaktionszone in einem Röhrenreaktor eine nicht gekühlte, katalytische Nachreaktionszone nachgeschaltet wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, wobei die nicht gekühlte Nachreaktionszone als Trägerkatalysatorschüttung ausgebildet ist.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, wonach die Trägerkatalysatoren aus inerten, keramischen Katalysatorträgerteilchen in z.B. Ring- oder Kugelform mit einer dünnen Schicht aus katalytisch aktivem Material, hauptsächlich bestehend aus Vanadinpentoxid und Titandioxid, überzogen sind.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1, wonach die nicht gekühlte Nachreaktionszone aus einem Bündel von Wabenkörpern besteht, deren Wände aus inertem, keramischen Material mit einer katalytisch aktiven Masse von vorwiegend Vanadinpentoxid und Titandioxid in dünner Schicht überzogen sind.

Wien, am

Der Patentanwalt:

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Luftoxidation von o-Xylol oder Naphthalin an Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltenden Trägerkatalysatoren. Um die Standzeit des Katalysators zu erhöhen, ist vorgesehen, daß der gekühlten, katalytischen Reaktionszone in dem Röhrenreaktor eine nicht gekühlte, katalytische Nachreaktionszone nachgeschaltet wird.

DRUCKDATUM = 15. APR '98
DRUCKZEIT = 13:18

SENDEBERICHT

FUNKTION	Nr.	PARTNERGERÄT		DATUM	ZEIT..	SEIT	DAUER	AUFL.	ERGEB.
S	1	ZW-06	PML	15. APR	13:07	11	01:0' 40"	STD	ECM OK

